
22102016260

H. Sellwood[illegible]

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

VIERTER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1860.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

Dr. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

IN ZWEI BÄNDEN.

ZWEITER BAND.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1860.

1947

Inhalt des zweiten Bandes.

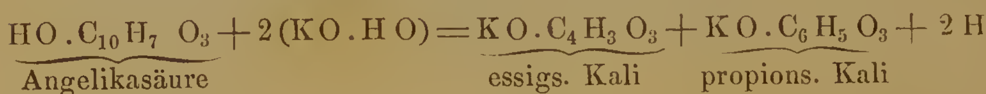
Acetylirte fette Säuren.

Wir zählen zu den fetten Säuren im engeren Sinne des Wortes diejenigen Derivate der zweibasischen Kohlensäure $[C_2 O_2] O_2$, welche das eine der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch Wasserstoff oder ein demselben homologes kohlenstoffhaltiges Radical substituirt enthalten. Es gehört dahin die Reihe der mit der Ameisensäure beginnenden homologen Säuren, als deren Endglied wir bis dahin die Melissinsäure kennen. Bei dieser Auffassung bleibt wegen ihrer abweichenden Zusammensetzung gerade die fette Säure, die Oelsäure, von jener Reihe ausgeschlossen, welche einen Hauptbestandtheil fast aller natürlichen Fette ausmacht. Dieselbe gehört einer anderen Säurereihe an, deren Glieder, wenn man bloss ihre empirische Zusammensetzung ins Auge fasst, sich von den eigentlichen fetten Säuren, bei gleichem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt, durch den Mehrgehalt von je zwei Atomen Kohlenstoff unterscheiden. Von diesen Verbindungen sind zur Zeit verhältnissmässig erst wenige bekannt, doch lässt sich voraussagen, dass deren gerade ebenso viele existiren und mit der Zeit werden entdeckt werden, als wirkliche fette Säuren vorhanden sind.

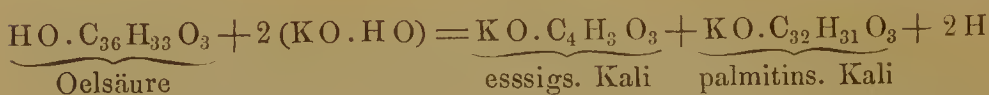
Die bislang bekannten homologen Glieder dieser Reihe, welche man die Oelsäurereihe zu nennen pflegt, sind folgende:

Acrylsäure	$HO . C_6 H_3 O_3$
Crotonsäure	$HO . C_8 H_5 O_3$
Angelikasäure	$HO . C_{10} H_7 O_3$
Pyroterebinsäure	$HO . C_{12} H_9 O_3$
Damalursäure	$HO . C_{14} H_{11} O_3$
Damolsäure	$HO . C_{26} H_{23} O_3$
Hypogäasäure	$HO . C_{32} H_{29} O_3$
Oelsäure	$HO . C_{36} H_{33} O_3$
Döglingsäure	$HO . C_{38} H_{35} O_3$
Erucasäure	$HO . C_{40} H_{37} O_3$

Die auffallende Aehnlichkeit, welche obige Verbindungen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den eigentlichen fetten Säuren zeigen, lässt allein schon vermuthen, dass sie auch hinsichtlich der Zusammensetzung in naher Beziehung zu einander stehen. Diese Voraussetzung erhält durch das sehr merkwürdige Verhalten derselben, oder wenigstens derjenigen von ihnen, welche in dieser Richtung geprüft sind, gegen schmelzendes Kalihydrat, volle Bestätigung. Man hat gefunden, dass die Säuren der Oelsäurereihe durch dieses Agens unter Wasserzersetzung jedesmal in Essigsäure und diejenige fette Säure sich spalten, welche 4 Atome Kohlenstoff weniger enthält, als die zersetzte Verbindung. Die Acrylsäure zerfällt leicht in Essigsäure und Ameisensäure, die Angelikasäure in Essigsäure und Propionsäure, die Oelsäure in Essigsäure und Palmitinsäure u. s. f.



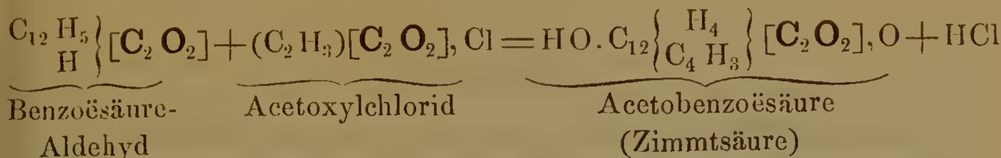
$$\underbrace{HO.C_{10}H_7\,O_3}_{\text{Angelikasäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{essigs. Kali}} + \underbrace{KO.C_6H_5O_3}_{\text{propions. Kali}} + 2H$$



$$\underbrace{HO.C_{36}H_{33}O_3}_{\text{Oelsäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{esssigs. Kali}} + \underbrace{KO.C_{32}H_{31}O_3}_{\text{palmitins. Kali}} + 2H$$

Offenbar ist in jenen Säuren eine Atomgruppe enthalten, welche zu der Essigsäure in nächster Beziehung steht. Bertagnini hat zum Verständniss dieser Verhältnisse durch die Entdeckung der künstlichen Zusammensetzung der Zimmtsäure den Schlüssel geliefert. Die Zimmtsäure: $HO.C_{18}H_7O_3$ steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie auch ihres Verhaltens gegen schmelzendes Kalihydrat zur Benzoësäure: $HO.C_{14}H_5O_3$ in der nämlichen Beziehung, wie die Angelikasäure zur Propionsäure; sie zerfällt beim Erhitzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung geradezu in Essigsäure und Benzoësäure. — Sie kann auch, wie Bertagnini gefunden hat, direct wieder aus zwei Verbindungen zusammengesetzt werden, die mit der Essigsäure und Benzoësäure ganz nahe verwandt sind, und von denen jede für sich, die eine leicht in Essigsäure, die andere in Benzoësäure übergeht. Das Acetoxylchlorid: $(C_2H_3)[C_2O_2],Cl$ nämlich, und das Aldehyd der Benzoësäure, vereinigen sich bei längerem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° bis 130° C. unter Salzsäurebildung zu Zimmtsäure.

Dieser Process findet eine sehr einfache Erklärung, wenn man annimmt, das Chlor des Acetoxylchlorids vereinige sich mit einem der fünf Wasserstoffatome im Radical: $C_{12}H_5$ des Benzoësäure-Aldehyds zu Chlorwasserstoff, und an die Stelle desselben trete das nun einatomige sauerstofffreie Acetylradical: $(C_2H_3)C_2 = C_4H_3$ des Acetoxylchlorids, während von den beiden Sauerstoffatomen des letzteren das eine mit dem selbstständigen Wasserstoffatom des Benzoësäure-Aldehyds zu Wasser sich verbindet, das andere aber zu dem neugebildeten Radical: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, (Acetobenzoxyl) hinzutritt, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



$$C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2\,O_2] + (C_2H_3)[C_2\,O_2], Cl = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O + HCl$$

Benzoësäure-Aldehyd — Acetoxylchlorid — Acetobenzoësäure (Zimmtsäure)

In gleicher Weise sind auch jene Säuren der Oelsäurereihe als acetylirte Abkömmlinge der normalen fetten Säuren zu betrachten, die Acrylsäure als Acetoameisensäure, die Angelikasäure als Acetopropionsäure etc.; ich nenne sie deshalb acetylirte fette Säuren. Ihre rationelle Zusammensetzung findet durch folgende Formeln den entsprechenden Ausdruck:

Acrylsäure	$HO\,.\,(C_4H_3)\ [C_2O_2], O$	(Acetoameisensäure)
Crotonsäure	$HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2\,O_2], O$	(Acetoessigsäure)
Angelikasäure	$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$	(Acetopropionsäure)
Pyroterebinsäure	$HO.C_6\left\{\begin{matrix}H_6\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$	(Acetobuttersäure)
Damalursäure	$HO.C_8\left\{\begin{matrix}H_8\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2\,O_2], O$	(Acetovaleriansäure)
Damolsäure	$HO.C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{20}\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2\,O_2], O$	(primäre Säure unbekannt)
Hypogäasäure	$HO.C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{26}\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$	(Acetomyristinsäure)
Oelsäure	$HO.C_{30}\left\{\begin{matrix}H_{30}\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$	(Acetopalmitinsäure)
Döglingsäure	$HO.C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{32}\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2\,O_2], O$	(Acetomargarinsäure)
Erucasäure	$HO.C_{40}\left\{\begin{matrix}H_{40}\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2\,O_2], O$	(primäre Säure unbekannt).

Es verdient bemerkt zu werden, dass bis jetzt noch keine jener acetylirten fetten Säuren, nach Analogie der oben erwähnten Bildung der Zimmtsäure, aus den Aldehyden der betreffenden primären fetten Säuren und Acetoxylchlorid künstlich dargestellt ist. Ein in dieser Absicht angestellter Versuch [1]), aus dem Essigsäurealdehyd und Acetoxylchlorid die Crotonsäure zu gewinnen, hat noch nicht das erwartete Resultat gegeben, da beide sich ohne Ausgabe von Salzsäure direct vereinigen.

In demselben Verhältnisse, wie die acetylirten Säuren im Allgemeinen viel weniger gut gekannt sind, als die primären fetten Säuren, sind auch die jenen zugehörenden Alkohole, Aldehyde und Acetone noch fast ganz unbekannt. Nur von dem ersten Glied, der Acrylsäure, ist das Aldehyd und der Alkohol dargestellt.

[1]) M. Simpson, Annalen der Chemie Bd. 109, S. 156.

Acrylsäure.

Acetoameisensäure. — Von Redtenbacher 1843 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO . C_6 H_3 O_3 = HO . (C_4 H_3) [C_2 O_2], O$. — Das Acrylsäurehydrat [1]), ist eine klare, stark saure Flüssigkeit von angenehm saurem Geruch, dem der Essigsäure nicht unähnlich, mit einem brenzlichen Nebengeruch nach saurem Braten. Es bleibt bei 0° C. flüssig, ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, siedet bei einer 100° C. wenig übersteigenden Temperatur, und lässt sich unverändert überdestilliren. Diese Siedepunktsbestimmung ist übrigens nicht mit reinem, sondern mit noch etwas Wasser enthaltendem Acrylsäurehydrat gemacht. Wahrscheinlich liegt die Siedetemperatur des reinen Säurehydrats noch über der der Essigsäure.

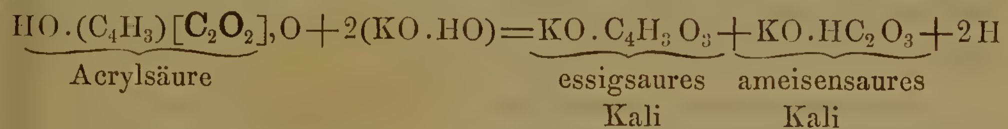
Die Acrylsäure entsteht durch Oxydation des Acrylsäure-Aldehyds (Acroleïns) an der Luft oder besser durch Silberoxyd, wie auch durch Behandlung des Allylalkohols (s. d. Bd. I, S. 1039) mit Oxydationsmitteln. Man bedient sich zu ihrer Darstellung am zweckmässigsten des durch Destillation von Glycerin mit saurem schwefelsaurem Kali gewonnenen, hernach über etwas Bleioxyd im Wasserbade rectificirten und über Chlorcalcium getrockneten, noch unreinen Acroleïns. Man lässt davon durch eine Trichterröhre in eine Silberoxyd enthaltende Retorte, deren Hals mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, nach und nach kleine Portionen eintropfen. Es erfolgt dann jedesmal alsbald eine heftige Reaction, die Masse erwärmt sich und die Flüssigkeit geräth ins Kochen. Das braune Silberoxyd wird dabei ganz schwarz, und die Wand der Retorte überzieht sich mit einem schwarzen Metallspiegel. Man lässt den Apparat hernach noch mehrere Tage stehen, bis aller Acroleïngeruch verschwunden ist. Der Inhalt der Retorte wird darauf mit Wasser versetzt und im Wasserbade erhitzt, um die dem Acroleïn ursprünglich beigemengt gewesenen fremdartigen flüchtigen Oele zu entfernen. Wenn keine ölartige Tropfen mehr übergehen, wird das Ganze mit mehr Wasser aufgekocht, die so erhaltene Lösung von acrylsaurem Silberoxyd kochend heiss filtrirt, und das Filtrat an einem dunkeln Ort zur Krystallisation hingestellt. Es scheidet sich dann beim Erkalten das Salz am Boden des Gefässes in nussgrossen Drusen von blumenkohlartigem Ansehen aus. Die davon abgegossene Mutterlauge benutzt man, um den beim ersten Auskochen bleibenden Rückstand nochmals kochend auszuziehen, was man in gleicher Weise einige Male wiederholt. Die letzte Mutterlauge kann man durch Abdampfen nicht concentriren, da hierbei Reduction erfolgt, aber durch starkes Erkälten derselben scheidet sich noch aufgelöstes Silbersalz in weissen perlmutterglänzenden Krystallschuppen ab.

---

[1]) Redtenbacher, Annalen der Chemie Bd. 47, S. 133.

Ist das so gewonnene Silbersalz noch nicht ganz rein, was für die Darstellung der reinen Acrylsäure nothwendige Bedingung ist, so muss man es, da es durch Umkrystallisiren grösstentheils reducirt wird, mit Schwefelwasserstoff zerlegen, die abfiltrirte, vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen befreite Säurelösung mit kohlensaurem Natron neutralisiren, und das zur Trockne gebrachte Natronsalz mit verdünnter Schwefelsäure destilliren. Es geht dann wässerige Acrylsäure mit den obigen Eigenschaften über. Um Acrylsäurehydrat darzustellen, bereitet man sich aus jener wässerigen Säure wieder das Silbersalz, und leitet über das in eine Glaskugel gebrachte trockne Salz trocknen Schwefelwasserstoff. Da hierbei sehr starke Erhitzung eintritt, so muss die Kugel von vornherein in Eiswasser getaucht werden. Demohngeachtet ist partielle Zersetzung der abgeschiedenen Acrylsäure und Wasserbildung nicht ganz zu vermeiden. Dieselbe wird schliesslich durch gelindes Erwärmen abdestillirt, und daraus durch neue Rectification der Schwefelwasserstoff vollends entfernt. Es ist übrigens Redtenbacher nicht gelungen, auf diese Weise ein ganz reines, von beigemengtem Wasser völlig freies Acrylsäurehydrat zu erhalten.

Ueber das chemische Verhalten der Acrylsäure ist wenig bekannt. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure verändern sie nicht, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel verwandeln sie in Essigsäure und Ameisensäure. Dieselbe Zersetzung erleidet sie durch Erhitzen mit den Alkalien:



$$\underbrace{HO.(C_4H_3)[C_2O_2],O}_{\text{Acrylsäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{essigsaures Kali}} + \underbrace{KO.HC_2O_3}_{\text{ameisensaures Kali}} + 2H$$

Ein Acrylsäureanhydrid ist noch nicht dargestellt. Die acrylsauren Salze sind meist in Wasser löslich und zum Theil krystallisirbar. Man stellt sie am besten durch Neutralisation der freien Säure mit den betreffenden Oxyden oder kohlensauren Metallsalzen dar. Beim Vermischen der wässerigen Lösung neutraler acrylsaurer Salze mit Eisenchloridlösung fällt acrylsaures Eisenoxyd mit rothbrauner Farbe nieder (Schlippe).

Das acrylsaure Natron: $NaO.C_6H_3O_3 + 3HO$, krystallisirt aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung in kleinen liniengrossen, durchsichtigen Prismen von salzig bitterem Geschmack, die an der Luft leicht verwittern, und bei 100° C. ihr Krystallwasser ganz verlieren. Es ist leicht in Wasser löslich und dadurch gut vom essigsauren Natron, wo beide gemengt vorkommen, zu trennen, indem letzteres aus einer gemeinschaftlichen Lösung zuerst fast vollständig auskrystallisirt.

Acrylsaurer Baryt: $BaO.C_6H_3O_3$ zeigt keine Spur von Krystallisation, sondern trocknet zu einer gummiartigen spröden Masse ein.

Acrylsaures Silberoxyd: $AgO.C_6H_3O_3$. Die Darstellung desselben ist bereits vorhin besprochen. Es krystallisirt aus der kochen-

den wässerigen Lösung beim Erkalten in weissen, zarten, seideglänzenden Nadeln, dem essigsauren Silberoxyd sehr ähnlich. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, wird am Lichte langsam, aber bei 100° C., besonders im feuchten Zustande, sehr rasch geschwärzt. Auch beim Auflösen in kochendem Wasser wird es zum grossen Theile zersetzt, wohingegen es mit der von einer Krystallisation abgegossenen Mutterlauge gekocht werden kann, ohne dass erhebliche Zersetzung erfolgt. Versucht man die Mutterlauge durch Abdampfen zu concentriren, so scheidet sich metallisches Silber aus und Acrylsäure nebst Essigsäure entweichen. Das trockene Salz zerlegt sich beim Erhitzen auf 100° C. mit schwacher Verpuffung unter Ausstossung eines gelben sauren Dampfes.

Acrylsäure-Aldehyd; Acroleïn.

Der durchdringende, die Augen zu Thränen reizende Geruch, welchen die Fette verbreiten, wenn sie erhitzt werden, und den man wahrnimmt, wenn der Docht eines ausgelöschten Talglichtes fortglimmt, rührt vom Acroleïn her. Nicht alle Fette erzeugen beim Erhitzen Acroleïn, sondern bloss diejenigen, welche Lipyloxyd enthalten. Immer ist es das Lipyloxyd oder Glycerin, dem das Acroleïn seine Entstehung verdankt, so dass man aus dem Auftreten seines intensiven Geruchs beim Erhitzen fetter Substanzen mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Lipyloxyd schliessen, ja sogar auf diese Weise sehr kleine Mengen davon entdecken kann.

Zusammensetzung: $C_6 H_4 O_2 = \left.\begin{matrix}(C_4 H_3)\\ H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Das Acroleïn[1]) unterscheidet sich vom Glycerin: $C_6 H_8 O_6$ durch den Mindergehalt von 4 Atomen Wasser; seine Bildung gelingt daher auch am Besten unter Mitwirkung solcher Körper, die in Folge ihrer Verwandtschaft zum Wasser die Reaction unterstützen.

Das reine Acroleïn ist eine wasserhelle, klare, das Licht stark brechende Flüssigkeit von höchst penetrantem, Augen und Nase heftig reizendem Geruch. Seine Dämpfe bewirken leicht Augenentzündung und in grösserer Menge eingeathmet, Ohnmacht, ohne indessen eigentlich giftig zu sein. Es hat einen beissend brennenden Geschmack, ist specifisch leichter als Wasser, darin einigermaassen löslich; es bedarf 40 Theile, (Redtenbacher), nach Geuther und Cartmell nur 2 bis 3 Theile Wasser von 15° C. zur Auflösung, siedet bei gegen 52° C., ist leicht entzündlich und brennt mit heller weisser Flamme.

Von Aether wird es leicht gelöst. Seine Dampfdichte ist gleich 1,897 gefunden (berechnet 1,943).

---

1) Redtenbacher, Annalen der Chemie Bd. 47, S. 118. — Geuther und Cartmell, ebendas. Bd. 112, S. 1.

Die frisch bereitete wässerige Lösung reagirt gleich dem reinen Acroleïn neutral, wird aber bei Zutritt der Luft nach kurzer Zeit sauer in Folge der Bildung von Acrylsäure. Wegen dieser ausserordentlichen Oxydirbarkeit muss bei der Reindarstellung des Acroleïns für möglichst vollständige Ausschliessung der Luft Sorge getragen werden.

Die Darstellung desselben gelingt am Besten nach dem von Redtenbacher angegebenen, neuerdings von Geuther und Cartmell etwas modificirten Verfahren durch Erhitzen von Glycerin mit saurem schwefelsaurem Kali. — Man mischt 1 Thl. syrupdickes Glycerin mit 2 Thln. fein zerriebenen sauren schwefelsauren Kalis in einer Digerirflasche, und fügt allmälig 3 Thle. trocknen Sand hinzu, indem man das Ganze durch Schütteln möglichst innig mengt. Es ist nicht rathsam, mehr als 60 Gramme Glycerin auf einmal zu nehmen, da bei Anwendung grösserer Quantitäten die Wärme sich nicht gleichmässig bis ins Innere der Masse verbreitet. Auch darf man keine grössere Menge von Sand nehmen, da es zur Erlangung einer guten Ausbeute erforderlich ist, dass die Masse beim Erhitzen dickflüssig wird, wodurch sich das Glycerin und das saure schwefelsaure Kali innig mit einander mischen.

Die Digerirflasche, welche mit dem Gemisch bis zu zwei Drittheilen gefüllt sein kann, wird mit einem Kühlapparate verbunden und auf einem Drahtnetz über freiem Feuer erhitzt. In die Vorlage giebt man etwas Bleioxyd, um einen Theil der mit dem Acroleïn übergehenden und auf dieses leicht verändernd wirkenden Säure sogleich zu binden. Nach beendeter Destillation rectificirt man sofort das erhaltene Product, welches aus einem sauren, viel Acroleïn enthaltenden Wasser und einer darauf schwimmenden öligen Acroleïnschicht besteht, im Wasserbade mit Anwendung eines nicht zu weiten, gut abzukühlenden Glasrohrs, und fängt das Uebergehende in einem abermals etwas Bleioxyd enthaltenden Kölbchen auf. Der grösste Theil des Wassers und der Säure bleibt zurück. Die rasche Trennung des Acroleïns von der Säure ist nothwendig, da es bei längerer Berührung mit derselben rasch verharzt.

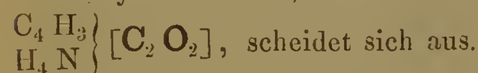
Um aus diesem Product das Acroleïn rein und wasserfrei zu erhalten, destillirt man es abermals aus dem Wasserbade mit Hülfe des nämlichen Kühlrohrs in ein mit Bleioxyd und Stückchen von geschmolzenem, völlig neutralem Chlorcalcium versehenes Kölbchen, worin es gut verschlossen 24 Stunden stehen bleibt. Eine erneuerte Rectification aus dem Wasserbade liefert reines Acroleïn.

Alle jene Operationen müssen wegen des furchtbaren Geruchs des Acroleïns unter einem gut ziehenden Rauchfang oder im Freien vorgenommen werden. — Redtenbacher schlägt vor, die Rectificationen in zusammenhängenden, luftdicht verbundenen Apparaten in der Weise zu veranstalten, das die Vorlage der einen Destillation das Destillationsgefäss für die zweite wird, das ganze System von communicirenden Gefässen von vorn herein mit wasserfreier Kohlensäure zu füllen, und die letzte ebenfalls geschlossene Vorlage durch ein Chlorcalciumrohr mit

einer zusammengedrückten Blase zu verbinden, woraus erst die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben war. Diese Blase dient als Reservoir für die beim Erhitzen des Apparates sich ausdehnende Kohlensäure. Bei Benutzung dieser Vorrichtung kann man jene Rectificationen ohne Belästigung auch in einem kleinen Zimmer vornehmen.

Das Acroleïn ist ein wenig beständiger Körper. Es zersetzt sich bald mehr, bald weniger rasch freiwillig beim Aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren, und wird dabei fest. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, sondert es einen weissen flockigen unkrystallinischen Körper aus (Redtenbacher's Disacryl), der mit Wasser gehörig ausgewaschen und getrocknet, ein geruch- und geschmackloses Pulver bildet. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Säuren und Alkalien unlöslich, bleibt bei 100° C. unverändert. Seine Zusammensetzung entspricht der einer Verbindung von 3 At. Acroleïn mit 1 At. Wasser. — Durch längeres Erhitzen mit 3 Thln. Wasser auf 100° C. verwandelt sich das Acroleïn in ein bei 100° C. zähflüssiges Harz von bitterem Geschmack, welches in heissem Wasser mit gelber Farbe ziemlich löslich ist, und einige Grade über 100° C. Acroleïn ausgiebt.

Bringt man Acroleïn mit concentrirter Kalilauge oder mit Kalkhydrat in Berührung, so erfolgt eine lebhafte Reaction, der Acroleïngeruch verschwindet unter Verharzung, und das Ganze verbreitet dann einen zimmetartigen, aber unangenehmen Geruch. Das Acroleïn verhält sich demnach auch in dieser Beziehung dem Essigsäure-Aldehyd sehr ähnlich. — Leitet man Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Acroleïn, so verschwindet der Geruch des letzteren, und ein weisser, geruchloser, nicht krystallinischer, indifferenter Körper, vielleicht Acroleïn-Ammoniak:



$\left.\begin{matrix} C_4\,H_3 \\ H_4\,N \end{matrix}\right\} [C_2\,O_2]$, scheidet sich aus.

Aus der Luft zieht das Acroleïn rasch Sauerstoff an, und geht nach und nach in Acrylsäure über. Sehr rasch und unter starker Erhitzung bewirkt diese Oxydation Silberoxyd. Von Bleisuperoxyd kann es unverändert abdestillirt werden. Salpetersäure bringt in Berührung mit demselben eine Art Verpuffung hervor und oxydirt es unter reichlicher Ausgabe von Stickoxydgas.

Salzsaures Acroleïn: $\left.\begin{matrix} C_4\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\,.\,HCl$. — Das Acroleïn vereinigt sich direct mit Chlorwasserstoffsäuregas zu obiger Verbindung. Das Gas wird davon vollständig und unter Wärmeentwickelung absorbirt, weshalb man das Acroleïn während des Einleitens abkühlen muss. Dasselbe wird dabei allmälig dickflüssiger, ohne jedoch seine Klarheit zu verlieren.

Wenn das salzsaure Gas unabsorbirt hindurchgeht, so wäscht man das dickölige Product rasch und so lange mit viel kaltem Wasser, bis dieses davon nicht mehr sauer reagirt, und trocknet das Liquidum im Exsiccator über Schwefelsäure bei warmer Zimmertemperatur. Es ver-

wandelt sich dabei nach und nach in eine verfilzte, sammetartige, weisse Krystallmasse.

Dieses salzsaure Acroleïn besitzt einen eigenthümlichen, nicht mehr an Acroleïn, sondern etwas an schwach ranziges Fett erinnernden Geruch und Geschmack, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, nach deren Verdunstung es ölartig zurückbleibt, in Wasser unlöslich, und kann in reinem Zustande, ohne merkbare Veränderung zu erleiden, damit gekocht werden.

Es schmilzt bei 32° C. zu einem fast farblosen, dicken Oel, welches nach dem Erkalten nicht sogleich wieder erstarrt. Es verträgt für sich nicht Erhitzen auf 100° C., sondern zerlegt sich bei dieser Temperatur unter reichlicher Ausgabe von Acroleïn und von Salzsäure, rascher und vollständiger bei höherer Temperatur.

Von verdünnten Alkalien wird es beim Erhitzen nicht verändert. Mit wässerigem Ammoniak in einer Röhre eingeschlossen, und im Wasserbade erhitzt, verwandelt es sich allmälig in Salmiak und Acroleïn-Ammoniak (?). Es verbindet sich in alkoholischer Lösung nicht mit Platinchlorid, und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Kochen sehr langsam. — Concentrirte Salzsäure löst es unter Bräunung auf und entbindet daraus Acroleïn. Ebenso verhält es sich gegen verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure macht daraus unter Bräunung Salzsäuregas frei.

Mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt es Wasserstoffgas, während ein ölartiger Körper, das Metacroleïn, überdestillirt, welcher zu prächtigen farblosen Krystallen erstarrt.

Das Acroleïn verbindet sich auch mit Jodwasserstoffsäuregas unter sehr starker Erhitzung, doch hat die resultirende Verbindung nicht rein dargestellt werden können.

Metacroleïn: $\left.\begin{matrix}(C_4\,H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]$ (?). — Mit diesem Namen haben Geuther und Cartmell[1]) die vorhin erwähnte, schön krystallisirende flüchtige Verbindung belegt, welche beim Erhitzen des salzsauren Acroleïns mit Kalihydrat in die Vorlage übergeht. Dieselbe hat die nämliche Zusammensetzung wie das Acroleïn und ist wahrscheinlich mit demselben polymer, vielleicht nach obiger Formel zusammengesetzt. Sie entspräche dann der Metaldehyd genannten Modification vom Essigsäure-Aldehyd.

Behufs seiner Darstellung mischt man gleiche Theile fein gepulvertes Kalihydrat und salzsaures Acroleïn in einer Retorte und erwärmt. Schon bei mässiger Temperatur beginnt die Einwirkung, worauf man sogleich das Feuer zu entfernen hat, da die in Folge der Reaction frei werdende Wärme hinreicht, die Zersetzung zu Ende zu bringen. Erst zuletzt, wenn die Haupteinwirkung vorüber ist, erhitzt man wieder, um das im Kalihydrat Zurückgebliebene völlig überzudestilliren.

---

[1]) A. a. O.

In die anfangs gut abzukühlende Vorlage geht nebst Wasser das Metacroleïn als Oel über, welches der Hauptmasse nach krystallinisch erstarrt. Der flüssig bleibende Theil des Oels besteht aus einem fremdartigen secundären Zersetzungsproduct, welches noch etwas von den Krystallen aufgelöst enthält, aber dieselben beim Erkalten auf 0° C. fast vollständig absetzt. Das zuletzt durch Erwärmen Uebergehende ist frei von diesem Oel und erstarrt schon im Retortenhalse fast ganz zu prächtigen Krystallen.

Das Metacroleïn besitzt einen gewürzhaften, nur entfernt an Acroleïn erinnernden Geruch und anfangs kühlenden, hernach brennenden Geschmack. Es schmilzt bei 50° C., erstarrt wieder bei 45° C. Nach dem Schmelzen fängt es an sich in geringer Menge zu verflüchtigen, und kann auch durch Kochen mit Wasser überdestillirt werden. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und daraus leicht krystallisirt zu erhalten. In kaltem Wasser ist es unlöslich, und wird auch von warmem Wasser nur wenig aufgenommen.

Unterwirft man es für sich einer wiederholten Destillation, so steigt das Thermometer allmälig bis auf 170° C.; dabei tritt theilweise Zersetzung ein, und es bildet sich wieder normales Acroleïn, in welchem das übergegangene Metacroleïn gelöst bleibt. Durch Wasser lassen sich beide leicht trennen.

In Berührung mit kalter, mässig concentrirter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure geräth das Metacroleïn in lebhaft rotirende Bewegung, und verschwindet allmälig, sogleich beim Erwärmen, indem es sich in gewöhnliches Acroleïn verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Wärmeentwickelung und Entbindung von Acroleïn. — Essigsäure löst es unverändert auf, und lässt es auf Zusatz von Natronlauge wieder niederfallen. — Ammoniakalische Silberlösung reducirt es auch beim Kochen nur sehr wenig.

Gegen trocknes Chlorwasserstoffsäuregas verhält es sich gerade so wie das Acroleïn selbst. Das Gas wird davon unter Wärmeentbindung absorbirt, das Metacroleïn wird flüssig, und verwandelt sich ganz in eine chlorwasserstoffsaure Verbindung, die mit dem S. 8 beschriebenen, aus Acroleïn und Salzsäure entstandenen salzsauren Acroleïn identisch ist. Es bleibt demnach zweifelhaft, ob das salzsaure Acroleïn wirklich Acroleïn oder Metacroleïn enthält.

Das Metacroleïn absorbirt unter Wärmeentwickelung auch Jodwasserstoffgas und verwandelt sich damit in eine gelbe schwere, dem flüssigen salzsauren Acroleïn sehr ähnlich sehende Flüssigkeit, die mit Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure sich unter Ausgabe von Jod zersetzt.

Crotonsäure.

Acetoessigsäure. — Von Schlippe[1]) 1858 im Crotonöl gefunden.

Zusammensetzung: $HO . C_8 H_5 O_3 = HO . C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_4 H_3 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O.$ — Das Crotonöl ist ein Gemenge verschiedener, Lipyloxyd enthaltender Fette; neben Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure hat Schlippe darin noch Angelikasäure und Crotonsäure nachgewiesen. Durch kurzes Kochen des Crotonöls mit sehr starker Natronlauge und Aussalzen erhält man eine braune Seife, welche die erstgenannten fetten Säuren enthält, und eine fast schwarze Unterlauge, worin die Crotonsäure nebst etwas Angelikasäure als Natronsalze gelöst sich befinden. Wird letztere von der darauf schwimmenden Seife getrennt und in einer Retorte mit Weinsäure versetzt, so nimmt sie sogleich einen starken eigenthümlichen Geruch an, und bei nachheriger Destillation geht eine saure wässerige Flüssigkeit über, welche Crotonsäure nebst etwas Salzsäure (aus dem Kochsalz der Lauge durch Weinsäure entbunden) enthält. Das Destillat wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, dann nach Hinzufügung von etwas überschüssigem Aetzbaryt zur Trockne verdampft, der Rückstand von Neuem mit verdünnter Weinsäure destillirt, und diess so oft wiederholt, bis das Destillat frei von Salzsäure ist. Dasselbe wird nun wiederum mit Baryt übersättigt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, die so gewonnene neutrale Salzlösung im Wasserbade möglichst weit eingedampft, und dann mit einer Lösung von Phosphorsäure versetzt, welche etwa bei 108° C. siedet. Die Crotonsäure scheidet sich dann als wasserhelles Oel ab, und geht bei darauf folgender Destillation mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat besteht aus einer gesättigten wässerigen Lösung der Säuren, in welcher ölartige Tropfen derselben vertheilt sind. Durch Zusatz von mehr Wasser wird Alles gelöst.

Das reine Crotonsäurehydrat ist nicht dargestellt, und daher über sein specifisches Gewicht, Siedetemperatur u. s. w. nichts bekannt. Wir wissen nur, dass die Säure flüchtig ist, einen eigenthümlichen starken Geruch besitzt, sich leicht in Wasser löst, aber wenig in gesättigten Salzlösungen, so dass sie aus concentrirter wässeriger Lösung durch Kochsalz ölartig ausgeschieden wird, und dass sie bei — 7° C. nicht erstarrt.

Jene Säure ist übrigens noch nicht ganz rein, sondern scheint noch andere kohlenstoffreichere Säuren beigemengt zu enthalten, wie der zu hohe Kohlenstoffgehalt in den unmittelbar daraus dargestellten Baryt- und Silbersalzen ergiebt. Man erhält nach Schlippe das Silbersalz der

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 105, S. 21.

reinen Säure auf folgende Weise. Das zur Trockne abgedampfte Barytsalz wird mit sehr starker Weinsäurelösung destillirt, und dabei nur der ganz zu Anfang mit Wasser übergehende Theil aufgefangen. Dies Destillat wird mit Silberoxyd gekocht und heiss filtrirt, der Rückstand nochmals mit Wasser ausgekocht und die filtrirte Lösung dem ersten Filtrat hinzugefügt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle eines noch unreinen Silbersalzes aus. Wird nun die davon abfiltrirte Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss abgedampft, so krystallisirt reines

Crotonsaures Silberoxyd: $AgO . C_8 H_5 O_3$ in zu vereinzelten Warzen vereinigten Prismen aus. Das Salz schmilzt beim Erhitzen zu einem schwarzen Fluss, aus dem die Augen stark zu Thränen reizende Dämpfe sich entwickeln.

Andere Salze der reinen Säure sind nicht untersucht. Das mit der unreinen Säure dargestellte Kali- und Natronsalz sind an der Luft zerfliesslich, leicht löslich ist auch das Barytsalz, schwer löslich die Magnesiaverbindung. Die Blei- und Quecksilberverbindungen scheinen unlöslich zu sein, ebenso das Eisenoxydsalz, welches beim Vermischen neutraler crotonsaurer Salzlösungen mit Eisenchlorid als braungelber Niederschlag sich ausscheidet.

Durch Behandeln der Crotonsäure oder eines crotonsauren Salzes mit schmelzendem Kalihydrat, verwandelt sie sich unter Wasserstoffgasentwickelung geradezu in Essigsäure.

Angelikasäure.

Acetopropionsäure, früher auch Sumbulolsäure genannt, ist zuerst (1842) von Buchner in der Wurzel der *Angelica Archangelica* beobachtet, und daraus von Meyer und Zenner rein dargestellt, später von Reinsch in der Moschus- oder Sumbul-Wurzel aufgefunden, von Gerhardt aus dem Römisch-Camillenöl erhalten, von anderen Chemikern auch noch aus anderen Stoffen dargestellt [1]).

Zusammensetzung: $HO . C_{10} H_7 O_3 = HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_4 H_3 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O$.

Sie ist polymer mit der Camphorsäure: $2 HO . C_{20} H_{14} O_6$.

Die Angelikasäure ist eine feste krystallinische flüchtige Verbindung; sie krystallisirt in farblosen durchsichtigen Nadeln von brennend saurem Geschmack und aromatischem Geruch, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wie auch in flüchtigen

[1]) Buchner, Repertorium für Pharmacie, Bd. 76, S. 161. — Meyer und Zenner, Annalen der Chemie Bd. 55, S. 317. — Reinsch, Jahrbuch für prakt. Pharmacie Bd. 7, S. 79; Bd. 11, S. 217; Bd. 16, S. 12. — Gerhardt, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 24, S. 96. — Chiozza, daselbst, Bd. 38, S. 435.

und fetten Oelen. Sie schmilzt bei 45° C., erstarrt beim Erkalten krystallinisch, siedet bei 190° C. und destillirt unverändert über.

Aus der Angelikawurzel erhält man sie nach Meyer und Zenner am Besten auf folgende Weise. Gegen 50 Pfund getrocknete, stark riechende Wurzeln werden mit 3 bis 5 Pfund Kalkhydrat und einer entsprechenden Menge Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Die stark braun gefärbte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, darauf mit Schwefelsäure übersättigt und die dickflüssige Masse in einem metallenen Destillirapparat zum Kochen erhitzt. Das Destillat, ein saures trübes Wasser von eigenthümlich aromatischem, fenchelartigem Geruch, auf dessen Oberfläche ein saures Oel schwimmt, wird mit Kali übersättigt und eingedampft, zuletzt im Wasserbade, wobei der fenchelartige Geruch verschwindet und die Flüssigkeit sich nach und nach braun färbt. Wird die eingedampfte Salzmasse nun mit Schwefelsäure angesäuert und wieder destillirt, so geht beim anfangenden Kochen eine saure und trübe, mit vielen Oeltropfen untermischte Flüssigkeit über vom Geruch der Valeriansäure, aus der sich bei guter Abkühlung die Angelikasäure in grossen weissen Krystallmassen absetzt. Das Kühlrohr ist davon zuweilen ganz erfüllt. Den Rückstand in der Retorte destillirt man mit erneuten Mengen Wasser noch einige Male, um daraus möglichst alle Säure zu gewinnen. — Die Menge der aus dem Destillat sich abscheidenden Krystalle vermehrt sich noch, wenn man dasselbe mehrere Tage an einem kalten Orte ruhig stehen lässt.

Sämmtliche so erhaltene Krystalle werden auf ein Filter gebracht, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und dann einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt, um sie von der beigemengten Valeriansäure zu befreien. Aus 50 Pfund der Angelikawurzeln gewinnt man nach diesem Verfahren 2 bis 3 Unzen reine Angelikasäure.

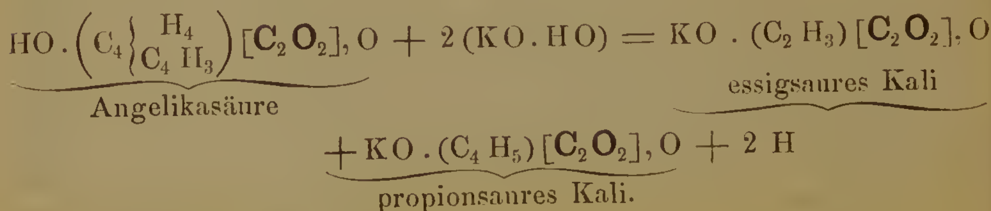
Auf ähnliche Weise lässt sich die Säure aus der Sumbulwurzel darstellen.

Leicht und in beträchtlicher Menge erhält man die Angelikasäure nach Gerhardt und Chiozza aus dem Römisch-Camillenöl, welches neben einem Kohlenwasserstoff, wie Gerhardt vermuthet, das Aldehyd der Angelikasäure enthält, durch Erhitzen mit Kalihydrat. Erwärmt man das Oel mit pulverigem, nicht zu viel Wasser enthaltendem Kalihydrat, so entsteht zunächst eine gallertartige ölige Masse, woraus das Oel auf Zusatz von Wasser sich noch unverändert abscheidet. Fährt man fort, mässig zu erwärmen, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Temperatur von selbst rasch steigt, während zugleich Wasserstoff sich entwickelt. Man hat in diesem Augenblicke das Gefäss vom Feuer zu nehmen; die Reaction nimmt dann ruhig weiter den erwünschten Verlauf. Der Kohlenwasserstoff, den das Oel ursprünglich enthält, verflüchtigt sich, und man erhält schliesslich eine Salzmasse, woraus verdünnte Säure die Angelikasäure abscheidet, die anfangs in Form eines aromatisch

riechenden Oels die Flüssigkeit bedeckt, und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. — Wollte man nach dem Moment, wo die Wasserstoffgasentwickelung eingetreten ist, fortfahren zu erhitzen, so würde die dann nicht mehr zu hemmende Zersetzung weiter gehen, und man würde statt der Angelikasäure, ein Gemisch von Essigsäure und Propionsäure erhalten.

Nach Wagner[1]) zerfällt das Peucedanin: $C_{24}H_{12}O_6$ durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge in angelikasaures Salz und Oreoselin: $C_{14}H_6O_4$. — Nach Neubauer[2]) findet sich Angelikasäure unter den Producten, welche Valeriansäure bei Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert.

Wie vorhin erwähnt, verwandelt sich die Angelikasäure durch Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in essigsaures und propionsaures Salz:



$$\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],O}_{\text{Angelikasäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{KO.(C_2H_3)[C_2O_2],O}_{\text{essigsaures Kali}}$$

$$+\underbrace{KO.(C_4H_5)[C_2O_2],O}_{\text{propionsaures Kali.}} + 2\,H$$

Durch Behandlung von trocknem angelikasaurem Kali mit Phosphoroxychlorid in derselben Weise, wie Bd. I. S. 870 angegeben ist, erhält man die

Wasserfreie Angelikasäure[1]) (Angelikasäureanhydrid): $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$, als farblose, ölige, neutrale Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruch, dem des Angelikahydrats gar nicht ähnlich. Beim Erhitzen giebt sie scharfe Dämpfe aus. Sie bleibt mehrere Grade unter 0° C. noch flüssig, sinkt im Wasser unter, und verwandelt sich damit in der Kälte nur äusserst langsam in die wasserhaltige Säure. Heisse und concentrirte Lösungen von kaustischen Alkalien bewirken die Umwandlung augenblicklich.

Die wasserfreie Angelikasäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie fängt bei 240° C. an zu sieden, das Thermometer steigt aber bald auf 250° C., bei welcher Temperatur der Siedepunkt ziemlich constant bleibt, und der grösste Theil der Flüssigkeit übergeht. Gegen Ende der Operation besitzt dieselbe einen penetranten, an den der Citraconsäure erinnernden Geruch, sie nimmt mehr und mehr eine dunkle Färbung an, und zuletzt hinterbleibt ein kohliger Rückstand. Das Destillat enthält eine ziemlich beträchtliche Menge Angelikasäurehydrat, und ausserdem ein

---

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 62, S. 281.
2) Annalen der Chemie Bd. 106, S. 64.
3) Chiozza, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 39, S. 210.

neutrales Oel, dessen penetranter, aromatischer Geruch dem des Pfeffermünzöls sehr ähnlich ist.

Angelikasaure Salze. Die angelikasauren Salze verlieren beim Abdampfen an der Luft sehr leicht einen grossen Theil ihrer Säure. Die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser, erstere auch in Alkohol löslich.

Angelikasauren Kalk: $CaO \cdot C_{10}H_7O_3 + 2HO$ stellt man durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in der heissen wässerigen Lösung der Säure und Abdampfen bei sehr gelinder Wärme dar. Er krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Angelikasaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{10}H_7O_3$. Die auf gleiche Weise wie das Kalksalz dargestellte Lösung des Bleisalzes, welche etwas freie Säure enthalten muss, setzt beim Abdampfen in sehr gelinder Wärme schöne, wohl ausgebildete Krystalle ab von obiger Zusammensetzung. Es verliert sehr leicht einen Theil seiner Säure und geht dann in basisches Salz über, welches in Blättchen krystallisirt. Es ist in Wasser schwer löslich.

Angelikasaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{10}H_7O_3$, wie die vorige Verbindung dargestellt, schiesst aus saurer Lösung durch Abdampfen bei möglichst gelinder Wärme in kleinen, gewöhnlich etwas graulich-weissen Krystallen an; ist in Wasser und Alkohol löslich. Auch dieses Salz ist sehr geneigt, einen Theil seiner Säure auszugeben.

Angelikasaures Eisenoxyd scheidet sich beim Vermischen der neutralen Lösungen angelikasaurer Salze mit Eisenchlorid als unlöslicher Niederschlag ab. — Das Kupferoxydsalz ist bläulich-weiss, in vielem Wasser löslich.

Ein angelikasaures Aethyloxyd soll man nach Reinsch und Ricker als farblose, nach faulen Aepfeln riechende, Kopfweh erregende Flüssigkeit von süsslich gewürzhaftem Geschmack erhalten, wenn man angelikasaures Natron mit einer Mischung von 1 Thle. Schwefelsäure und 2 Thln. starken Alkohols destillirt. Die Verbindung geht in Oelstreifen über, scheidet sich auf Zusatz von Wasser und Kochsalz ab.

Pyroterebinsäure.

Acetobuttersäure. — Von Rabourdin entdeckt, von Chautard als Glied dieser Säurereihe erkannt.

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12}H_9O_3 = HO \cdot C_6\left\{\begin{matrix} H_6 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$. — Die Pyroterebinsäure [1]) entsteht durch trockne Destillation der zuerst

[1]) Rabourdin, Journ. de Pharm. [3] Bd. 6, S. 185. — Chautard, daselbst, Bd. 28. S. 192.

von Bromeis dargestellten und durch Oxydation von Terpentinöl oder Colophonium mit Salpetersäure erhaltenen Terebinsäure[1]): $HO . C_{14} H_9 O_7$, wobei diese geradeauf in Kohlensäure und Pyroterebinsäure zerfällt. Letztere destillirt als ölartiges Liquidum über; sie wird, um sie von noch beigemengter, mit fortgerissener Terebinsäure zu befreien, nochmals destillirt und ist dann rein.

Sie ist eine farblose, das Licht stark brechende, ölartige Flüssigkeit von brennendem Geschmack, und der Buttersäure ähnlichem Geruch, hat 1,01 specif. Gewicht, bleibt bei — 20° C. noch flüssig, siedet bei 210° C. Sie löst sich in 25 Thln. Wasser; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. — Lässt man sie tropfenweise auf schmelzendes Kali fallen, so wird Wasserstoff entbunden, und es entsteht ein Gemenge von essigsaurem und buttersaurem Kali.

Damalursäure und Damolsäure.

Mit diesen Namen hat Städeler[2]) zwei Säuren belegt, welche er neben Phenyloxydhydrat, Taurinsäure und anderen Verbindungen, im Kuhharn auffand, und durch einen weitläuftigen Process in kleiner Menge daraus abgeschieden hat. Derselbe nimmt an, dass sie in dem Harn fertig gebildet enthalten sind. In Bezug auf ihre Abscheidung verweise ich auf die citirte Abhandlung.

Die Damalursäure: $HO . C_{14} H_{11} O_3$, ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes, ölartiges Liquidum von eigenthümlichem, der Valeriansäure ähnlichem Geruch. Sie giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, der aus feinen, kugelförmig zusammengewachsenen mikroskopischen Prismen besteht. — Das Barytsalz ist löslich und krystallisirt. — Das Silbersalz: $AgO . C_{14} H_{11} O_3$, fällt beim Vermischen der Barytsalzlösung mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses am Lichte sich nicht veränderndes Pulver nieder.

Die Damolsäure, muthmasslich nach der Formel: $HO . C_{26} H_{23} O_3$ zusammengesetzt, ist in den äusseren Eigenschaften der Damalursäure sehr ähnlich. Ihr Barytsalz ist leichter krystallisirbar.

Von keiner dieser beiden Säuren ist nachgewiesen, ob sie sich durch Erhitzen mit Kalihydrat nach Analogie der obigen Säuren, in Essigsäure und Valeriansäure resp. die noch unbekannte Säure: $HO . C_{22} H_{21} O_3$, zerlegen lassen.

Zu den acetylirten fetten Säuren glaubte man bislang auch die Campholsäure: $HO . C_{20} H_{17} O_3$ zählen zu dürfen, welche Delalande[3]) durch Einwirkung von Kali-Kalk auf Camphor bei erhöhter Temperatur

---

1) Bromeis, Annalen der Chemie Bd. 27, S. 297.
2) Annalen der Chemie Bd. 77, S. 17.
3) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 1, S. 120

erhalten hat. Barth[1]) hat jedoch unlängst nachgewiesen, was auch schon jene Bildungsweise der Campholsäure vermuthen liess, dass sie durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat nicht in Essigsäure und Caprylsäure zerfällt. Sie muss demnach wohl anders constituirt sein.

Hypogäasäure.

Acetomyristinsäure. — Von Gössmann und Scheven in dem Erdnussöl neben der Arachinsäure aufgefunden.

Zusammensetzung: $HO . C_{32} H_{29} O_3 = HO . C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{26} \\ C_4\ H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$?

Die Hypogäasäure[2]) ist eine feste, bei 34° bis 35° C. schmelzende, krystallinische Verbindung; sie krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, und verseift sich schon in der Kälte ziemlich leicht. An der Luft färbt sie sich gelblich bis röthlich, nimmt dabei einen höchst ranzigen Geruch an und reagirt nun sauer. Die so veränderte Säure krystallisirt selbst bei strenger Kälte nur schwierig.

Zur Darstellung derselben dient folgendes Verfahren. Nachdem das Erdnussöl, wie Bd. I, S. 978 angegeben, verseift, die Seife durch Umschmelzen mit Wasser gereinigt, und dann in einer hinreichenden Menge Alkohols gelöst ist, wird durch essigsaure Magnesia und Ammoniak alles Fällbare ausgeschieden und abfiltrirt. Das Filtrat, welches die Hypogäasäure enthält, wird mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei im Ueberschuss und überschüssigem Ammoniak versetzt, und einige Tage ruhig hingestellt. Wenn die Ausscheidung sich nicht vermehrt, wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, durch Pressen möglichst rasch getrocknet und in einem gut verschlossenen Cylinder mit Aether vollständig ausgezogen. Dieser löst das hypogäasaure Bleioxyd auf und lässt die Bleiverbindungen der Arachinsäure, Palmitinsäure u. s. w. ungelöst.

Die ätherische Lösung wird bei möglichstem Luftabschluss (wegen der leichten Oxydirbarkeit der Hypogäasäure) mit einem kleinen Ueberschuss verdünnter Salzsäure versetzt, und die vom Chlorblei abfiltrirte Flüssigkeit mit ausgekochtem Wasser nochmals durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung der Hypogäasäure wird, nachdem sie sich vollkommen klar wieder abgeschieden hat, und sobald eine günstige niedere Lufttemperatur eingetreten ist, abgehoben und dann der grösste Theil des Aethers im Wasserbade vorsichtig abdestillirt. Nach dem Erkalten des Rückstandes krystallisirt die Säure etwas gelblich gefärbt aus, ist aber

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 107, S. 249.

[2]) Gössmann und Scheven, Annalen der Chemie, Bd. 94, S. 230. — Caldwell und Gössmann, daselbst Bd. 99, S. 305.

nach gelindem Pressen und Umkrystallisiren ganz weiss und rein. Die ursprünglich ebenfalls gelblich gefärbte Mutterlauge erstarrt bei niederer Temperatur vollständig zu einer gelblichen, sternförmig gruppirten Masse. Auch diese Menge wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos.

Die Hypogäasäure theilt mit der Oelsäure und Erucasäure die Eigenschaft, aus der Luft leicht Sauerstoff aufzunehmen, und dadurch zersetzt zu werden. Eine so veränderte Hypogäasäure unterscheidet sich abgesehen davon, dass sie sauer reagirt, ranzig riecht und eine röthliche Farbe besitzt, wesentlich auch noch dadurch von der normalen Säure, dass sie nur schwierig zum Erstarren zu bringen ist, und dass durch salpetrige Säure erst nach längerem oft wiederholten Einleiten die isomere Gaïdinsäure daraus abgeschieden wird.

Die salpetrige Säure hat die merkwürdige Eigenschaft, die genannten drei Säuren, ohne selbst an der Zersetzung Theil zu nehmen, in isomere Verbindungen mit höherem Schmelzpunkt umzuwandeln. Die Hypogäasäure wird durch dieses Gas in die Gaïdinsäure mit 38° C. Schmelzpunkt übergeführt, welche weiter unten beschrieben werden soll.

Bei der trocknen Destillation liefert die Hypogäasäure als Hauptzersetzungsproduct Sebacinsäure, welche in der röthlich-gelben Flüssigkeit enthalten ist und daraus leicht krystallisirt erhalten werden kann, die besonders zu Anfang der Destillation in die Vorlage übergeht. In der Retorte bleibt schliesslich nur ein geringer kohliger Rückstand. — Die durch Stehen an der Luft theilweise oxydirte Hypogäasäure giebt beim Erhitzen desto weniger Sebacinsäure, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist.

Ueber das Verhalten der Hypogäasäure gegen schmelzendes Kalihydrat sind, wie es scheint, noch keine Versuche angestellt. Es steht zu erwarten, dass sie dabei in Essigäure und Myristinsäure zerfällt.

Mit der Hypogäasänre scheint die von Hofstädter[1]) aus dem Fett, welches beim Erstarren des rohen Wallraths flüssig bleibt, dargestellte und Physetölsäure genannte Säure identisch zu sein. Bei gleicher Zusammensetzung und sonstiger Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften differiren sie hauptsächlich nur durch ihre etwas verschiedenen Schmelzpunkte. Der der Physetölsäure liegt bei 30° C., also 4 bis 5 Grad niedriger als der der Hypogäasäure, was möglicher Weise daher rühren kann, dass die untersuchte Physetölsäure durch den Sauerstoff der Luft vielleicht schon eine partielle Veränderung erlitten hatte.

Von den hypogäasauren Salzen sind nur die Baryt-, Kupfer- und Aethyloxydverbindung bekannt.

Hypogäasaurer Baryt: $BaO . C_{32} H_{29} O_3$. Wird die alkoholische, mit Ammoniakgas gesättigte Lösung der Säure mit einer alkoholi-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 91, S. 177 ff.

schen Lösung von essigsaurem Baryt vermischt, so entsteht ein weisser körniger Niederschlag, welcher sich mit Hinterlassung einer kleinen Menge basischen Salzes beim Erhitzen löst. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich obige Verbindung als körnig-krystallinische Masse aus.

Hypogäasaures Kupferoxyd: $CuO . C_{32} H_{29} O_3$. Wenn man wie bei der Darstellung des vorigen Salzes verfährt, und statt des essigsauren Baryts essigsaures Kupferoxyd anwendet, so entsteht beim Vermischen der alkoholischen Flüssigkeiten nicht sogleich ein Niederschlag; erst bei stärkerer Abkühlung setzt sich das Kupfersalz, schön blau gefärbt, körnig krystallinisch ab. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Hypogäasaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{32} H_{29} O_3$. Man erhält diese Verbindung durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas, wobei sie sich anfangs am Boden als ölartige Flüssigkeit abscheidet, hernach aber mit zunehmendem specifischen Gewicht des salzsäurereichen Alkohols an die Oberfläche erhebt. Man erwärmt darauf das Ganze, lässt 24 Stunden stehen, und unterwirft die abgehobene Aetherschicht nochmals der nämlichen Operation.

Der Aether wird durch Schütteln mit Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit, durch Behandeln mit kleinen Mengen Alkohol von beigemengter freier Hypogäasäure gereinigt und zuletzt im Kohlensäurestrom bei 100° bis 120° C. getrocknet. — So gereinigt ist das hypogäasaure Aethyloxyd ein schwach gelblich gefärbtes, geruchloses nicht flüchtiges, in Alkohol untersinkendes, auf Wasser schwimmendes und darin unlösliches Liquidum. Es löst sich auch in Alkohol nur sehr wenig.

Gaidinsäure.

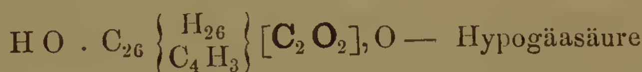
Mit diesem Namen haben Caldwell und Gössmann[1]) die der Hypogäasäure isomere Verbindung belegt, in welche diese durch Einwirkung von salpetriger Säure übergeht. Nach wenige Stunden fortgesetztem Einleiten des Gases ist die Umwandlung der reinen Hypogäasäure beendet, während für die der Luft ausgesetzt gewesene und durch diese bereits veränderte Säure eine viel länger dauernde Einwirkung nöthig ist. Die Umwandlung der Hypogäasäure in Gaidinsäure ist als vollendet anzusehen, wenn die Consistenz derselben sich nicht weiter ändert. Man presst dann die Masse zur Entfernung ölartiger Beimengungen stark aus, und krystallisirt so lange aus Alkohol um, bis die Säure vollständig weiss erscheint und einen constanten Schmelzpunkt hat.

Die Gaidinsäure ist farb- und geruchlos, krystallinisch, schmilzt bei 38° C. und erstarrt bei allmäligem Erkalten zu einer strahlig kry-

[1]) A. a. O.

stallinischen Masse. Sie ist in höherer Temperatur unverändert flüchtig, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt sie an der Luft unverändert, und unterscheidet sich also auch hierdurch wesentlich von der isomeren Hypogäasäure.

Worin die Wirkung der salpetrigen Säure bei der Umwandlung der Hypogäasäure in Gaidinsäure besteht, ist zur Zeit nicht zu sagen. Muthmaasslich leitet sie eine andere molekulare Gruppirung der Atome ein, vielleicht in der Weise, dass sie die ein Atom Wasserstoff in dem Radical der Myristinsäure ersetzende Atomgruppe C_4H_3 bestimmt, sich gleichwerthig mit den übrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen desselben zu vereinigen, welche Vorstellungsweise etwa durch nachstehende Formeln einen symbolischen Ausdruck erhält:



$$HO \cdot C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{26} \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O \text{ — Hypogäasäure}$$



$$HO \cdot (C_{30}H_{29})[C_2O_2], O \text{ — Gaidinsäure.}$$

Das gaidinsaure Natron, durch Auflösen der Säure in wässerigem kohlensaurem Natron, Abdampfen zur Trockne, und Ausziehen mit heissem absoluten Alkohol dargestellt, setzt sich beim Erkalten der concentrirten Lösung als opalisirende gelatinöse Masse, aus verdünnter Lösung deutlich blättrig-krystallinisch ab.

Gaidinsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{32}H_{29}O_3$, fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung des Natronsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd als blaugrüne, wenig krystallinische Verbindung nieder, ist schwer löslich in Alkohol, woraus es sich körnig krystallinisch absetzt, unlöslich in Wasser, schmilzt über 120°C. ohne Zersetzung.

Das gaidinsaure Silberoxyd, auf gleiche Weise wie das Kupfersalz mittelst salpetersauren Silberoxyds dargestellt, ist ein weisses amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Beim Erhitzen mit einer dieser Flüssigkeiten, theilweise auch schon bei längerem Auswaschen mit Wasser wird es schwarz, in Folge von reducirtem Silber.

Gaidinsaures Aethyloxyd; $C_4H_5O . C_{32}H_{29}O_3$. In die absolut-alkoholische Lösung der Säure wird Salzsäuregas eingeleitet, das Gemisch 12 Stunden gelinde digerirt, und mit Wasser vermischt. Was sich dadurch ausscheidet, ist ein Gemisch von Gaidinsäureäther mit noch unveränderter Gaidinsäure. Um diese vollständig zu ätherificiren, muss jene Operation mehrmals wiederholt werden. Die zuletzt durch Waschen mit Wasser und Trocknen im Wasserbade in einem Wasserstoffstrome getrocknete Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, leichter als Wasser, und darin unlöslich, in Alkohol, worin sie untersinkt, ziemlich schwer löslich. Sie erstarrt bei 9°C. und lässt sich unverändert verflüchtigen. Aus alkoholischer Lösung erhält man sie bei niederer Temperatur als blättrig-krystallinische Masse.

Oelsäure.

Acetopalmitinsäure; Elainsäure; Oleïnsäure. — Die Oelsäure[1]) bildet in Verbindung mit Lipyloxyd einen selten fehlenden Bestandtheil der vegetabilischen und animalischen Fette. Sie ist in besonders reichlicher Menge im Schweineschmalz, Gänsefett, Olivenöl, Mandelöl u. a. m. enthalten, die sich daher auch vorzüglich zu ihrer Darstellung eignen. Sie ist zuerst, jedoch im unreinen Zustande, von Chevreul aus dem Schweineschmalz und Menschenfett dargestellt, aber erst von Gottlieb im Jahre 1846 chemisch rein erhalten, dem wir auch die Kenntniss ihrer wahren Zusammensetzung verdanken.

Zusammensetzung: $HO.C_{36}H_{33}O_3 = HO \cdot C_{30} \left\{ \begin{matrix} H_{30} \\ C_4 H_3 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O$. — Die reine Oelsäure ist eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, röthet blaues Lackmuspapier weder für sich, noch in alkoholischer Lösung. Sie ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar. Bei etwa 4° C. erstarrt sie zu einer weissen krystallinischen Masse, wobei sie sich so bedeutend zusammenzieht, dass dadurch der noch flüssige Antheil über die Oberfläche herausgepresst wird. Sie ist dann sehr hart. Sie lässt sich nicht unverändert destilliren und ist noch durch die Eigenschaft ausgezeichnet, im flüssigen Zustande mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, und sich damit unter Bildung saurer Oxydationsproducte chemisch zu verändern. Die feste Oelsäure hält sich an der Luft ziemlich unverändert. Jene leichte Oxydirbarkeit ist die Ursache, dass die von Chevreul, später von Varrentrapp und von Bromeis dargestellten und analysirten Oelsäuren in ihrer Zusammensetzung bedeutend von einander abweichen; ihre Reindarstellung erheischt deshalb besondere Vorsichtsmaassregeln und Methoden, die sich nachstehend beschrieben finden.

Ein an ölsaurem Lipyloxyd reiches Fett, z. B. Mandelöl, Olivenöl, Gänsefett, Butter, oder auch die bei der Stearinfabrikation als Nebenproduct gewonnene käufliche Oelsäure, wird mit Kalilauge zu einem klaren Seifenleim gekocht und dieser mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das dadurch ausgeschiedene fette Säuregemisch wird abgehoben und mehrere Stunden lang bei 100° C. mit Bleioxyd digerirt. Das so erhaltene Gemenge von ölsaurem Bleioxyd mit stearinsaurem, palmitinsaurem etc. Bleioxyd wird nun mit Aether gemischt und in der Kälte einige Zeit stehen gelassen. Die letztgenannten Verbindungen sind darin unlöslich, das ölsaure Bleioxyd dagegen leicht löslich. Die ätherische Lösung die-

[1]) Chevreul, Recherches sur les corps gras. — Varrentrapp, Annalen der Chemie Bd. 35, S. 196. — Bromeis, daselbst Bd. 42, S. 55. — Gottlieb, daselbst Bd. 57, S. 38.

ses Salzes wird abfiltrirt, und mit dem gleichen Volumen Wasser, dem eine zur Sättigung des Bleioxyds hinreichende Menge Salzsäure zugesetzt war, stark geschüttelt. Die dadurch abgeschiedene Oelsäure bleibt in dem Aether gelöst, während sich aus der darunter befindlichen wässerigen Lösung das Chlorblei rasch absetzt.

Die vom Blei vollkommen freie ätherische Flüssigkeit wird filtrirt und im Wasserbade zur Verjagung des Aethers erhitzt. Die zurückbleibende hellgelbe Flüssigkeit ist unreine Oelsäure; sie enthält noch die durch Sauerstoffabsorption aus der Luft gebildeten Oxydationsproducte beigemengt, von denen man sie auf folgende Weise trennt.

Man versetzt die Säure mit überschüssigem Ammoniak und fällt mit Chlorbaryum. Der ausgeschiedene ölsaure Baryt wird abfiltrirt, getrocknet, und mit Alkohol von mittlerer Stärke gekocht. Dabei schmilzt die Salzmasse zu einer durchsichtigen zähen Flüssigkeit. Ein Theil davon löst sich auf, und fällt aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten in kleinen krystallinischen Schuppen nieder. Die ungelöst gebliebene Salzmasse wird auf gleiche Weise wiederholt mit Alkohol von gleicher Stärke ausgekocht, und die verschiedenen Portionen des auskrystallisirten ölsauren Baryts auf einem Filter gesammelt. Durch noch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den ölsauren Baryt rein; die Verunreinigungen jener rohen Oelsäure bleiben in den Mutterlaugen gelöst. Er erscheint als blendend weisses, trocknes, fein krystallinisches Pulver.

Zur Darstellung des reinen Oelsäurehydrats aus diesem Barytsalz wird es mit Weinsäure zerlegt, die abgeschiedene Säure durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Weinsäure befreit, und im Kohlensäurestrom getrocknet (Gottlieb).

Bei starker Winterkälte eignet sich nach Gottlieb noch ein anderes einfacheres Verfahren zur Darstellung chemisch reiner Oelsäure. Wird nämlich jene rohe aus dem Bleisalz gewonnene Oelsäure, die jedoch nicht zu viel von ihren Oxydationsproducten beigemengt enthalten darf, einer Temperatur von etwa — 7°C. ausgesetzt, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse von mehr oder minder fester Consistenz; die beigemengten Zersetzungsproducte aber bleiben flüssig. Der grösste Theil dieser von den Oelsäurekrystallen eingeschlossenen schmierigen Masse wird durch gelindes Pressen der erstarrten Säure zwischen kaltem Fliesspapier entfernt, die nicht davon aufgesogene feste Oelsäure abgenommen, an einen wärmeren Ort gebracht und sobald sie geschmolzen ist, aufs Neue erstarren gelassen. Nachdem man dies einige Male wiederholt hat, ist sie weiss und glänzend wie Stearinsäure. Um jedoch die letzten Antheile der beigemengten flüssigen, gefärbten Stoffe vollends zu entfernen, muss man sie in sehr wenig Alkohol lösen, und diese Lösung der Kälte aussetzen. Die dabei in schönen blendend weissen Nadeln auskrystallisirende Oelsäure ist nach wiederholtem Auspressen vollkommen rein, und schmilzt, im Kohlensäurestrom getrocknet, bei 14°C.

Verwandlungen der Oelsäure. Durch trockene Destillation wird die Oelsäure zersetzt, nur wenig geht davon unverändert in die Vorlage über. Die Hauptzersetzungsproducte sind Sebacinsäure, Essigsäure, Caprylsäure und andere homologe fette Säuren, verschiedene Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure. Nur wenig Kohle bleibt zurück. — Ein Gemenge von 10 Thln. Oelsäure mit 3 Thln. Kalkhydrat und 3 Thln. Natronkalk, liefert beim Erhitzen Aethylen, Propylen, Butylen und Amylen, namentlich Propylen in so grosser Menge, dass diese Darstellungsmethode desselben nach Berthelot vor jeder andern den Vorzug verdient.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure (Varrentrapp).

Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt die Oelsäure aus der Luft ziemlich rasch eine bedeutende Menge, nach Bromeis, etwa ihr zwanzigfaches Volumen Sauerstoff, ohne dass sich eine Spur von Kohlensäure oder Wasser in bemerkbarer Menge bilden. Noch viel rascher erfolgt diese Absorption bei 100° C. Die Oelsäure färbt sich dabei gelblich bis braun, wird ranzig, reagirt sauer und verliert die Fähigkeit, bei niederer Temperatur zu erstarren. In diesem stark oxydirten Zustande liefert sie auch bei der trocknen Destillation keine Sebacinsäure mehr.

Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird die Oelsäure leicht oxydirt, und in verschiedene flüchtige und nicht flüchtige Säuren verwandelt. Dabei gehen Essigsäure und die kohlenstoffreicheren fetten Säuren bis zur Caprinsäure hinauf in die Vorlage über, und in der Retorte bleibt Korksäure nebst anderen Gliedern der Bernsteinsäurereihe zurück[1]).

Salpetrige Säure verwandelt die Oelsäure nach kurzer Zeit in die isomere Elaidinsäure, die sich weiter unten beschrieben findet.

Chlor und Brom werden davon in grosser Menge aufgenommen, unter Bildung von Wasserstoffsäuren und chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten.

Lefort[2]) hat auf diese Weise eine zweifach gechlorte Oelsäure: $HO . C_{36} (H_{31} Cl_2) O_3$ und eine zweifach gebromte Oelsäure: $HO . C_{36} (H_{31} Br_2) O_3$ dargestellt. Erstere ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, braun, hat bei 8° C. 1,082 specif. Gewicht, siedet bei 190° C.; letztere ist noch dunkler gefärbt, hat bei 7,5° C. 1,272 specif. Gewicht, siedet bei 200° C.

Mit Schwefel destillirt, erzeugt die rohe, aus dem Bleisalze abgeschiedene Oelsäure eine reichliche Menge Schwefelwasserstoff und ein stark knoblauchartig riechendes flüssiges Destillat, welches keine Sebacinsäure, dagegen nebst einer festen fetten Säure (in geringer Menge)

---

[1]) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] T. 66, p. 157. — Bromeis, Annalen der Chemie Bd. 35, S. 86 und Bd. 37, S. 292. — Redtenbacher, daselbst, Bd. 59, S. 41.

[2]) Journ. de Pharm. [3] Bd. 24, S. 113.

und andern Producten das Bd. I, S. 387 beschriebene Schwefelodmyl enthält [1]).

Oelsaure Salze. Die Salze der reinen Oelsäure sind noch wenig untersucht, und wegen ihrer Neigung, saure und basische Verbindungen zu erzeugen, zum Theil schwierig rein darzustellen. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die der Erden und schweren Metalloxyde meist unlöslich. Sie lösen sich aber in Alkohol und zum Theil auch in Aether, welche letztere Eigenschaft, namentlich des Bleisalzes, ein Mittel an die Hand giebt, die Oelsäure von der Stearinsäure, Palmitinsäure u. a. m. zu trennen, deren Bleiverbindungen in Aether unlöslich sind.

Oelsaures Natron erhält man nach Gottlieb auf die Weise, dass man die reine Säure in absolutem Alkohol löst, und dieser Lösung unter anfänglich gelinder Erwärmung trocknes kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzufügt. Der über der Flüssigkeit befindliche Alkoholdampf schützt die Oelsäure vor der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Es wird darauf so lange gekocht, bis die Flüssigkeit eine deutlich alkalische Reaction angenommen hat. Man sieht während dem die Kohlensäure nur langsam entweichen. Die so erhaltene Lösung des neutralen ölsauren Natrons wird rasch abfiltrirt, und in einem wohl bedeckten Gefässe erkalten gelassen. Das Salz scheidet sich dabei als zusammenbackende Masse aus, die schwer auszuwaschen ist. Will man es in Lösung behalten, so muss man die heiss filtrirte alkoholische Flüssigkeit mit (nicht zu viel) Wasser verdünnen (Gottlieb).

Oelsaurer Baryt: $BaO.C_{36}H_{33}O_3$ ist ein blendend weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, schmilzt nicht bei 100° C, sondern backt nur ein wenig zusammen. Seine Darstellung ist S. 22 angegeben.

Oelsaures Bleioxyd: $PbO.C_{36}H_{33}O_3$ setzt sich, nach Gottlieb, beim Vermischen der vorhin besprochenen erkalteten wässerig-alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd, als weisser flockiger Niederschlag ab. Schnell abfiltrirt, an einem kühlen Orte ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, stellt es ein lockeres, weisses Pulver dar. Es schmilzt schon bei 80° C. zu einer gelben Flüssigkeit, die nach dem Erkalten spröde wird und durchscheinend bleibt.

Das Silbersalz lässt sich nicht darstellen, da die Oelsäure aus dem Silberoxyd den Sauerstoff aufnimmt, und das Metall reducirt.

Ein ölsaures Aethyloxyd hat Varrentrapp, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der (nicht ganz reinen) Oelsäure dargestellt. Nach wenigen Minuten scheidet sich der Aether unter der alkoholischen Flüssigkeit ab, worauf man den Gasstrom unterbricht, noch ehe der Alkohol damit gesättigt ist. Von diesem getrennt, reinigt man denselben durch wiederholtes Schütteln erst mit gewöhnlichem Al-

[1]) Anderson, Annalen der Chemie Bd. 63, S. 370 etc.

kohol, dann mit Wasser, und trocknet schliesslich über Chlorcalcium. Es ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, schwerer als Alkohol, und darin nur wenig löslich; lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Durch salpetrige Säure wird es in elaidinsaures Aethyloxyd umgewandelt.

Oelsaures Lipyloxyd; neutrales: $(C_6 H_5) O_3 . 3 C_{36} H_{33} O_3$ (Oleïn). Entsteht, nach Berthelot[1]), wenn man Glycerin mit dem gleichen Gewicht Oelsäure auf 200° C. erhitzt, darauf die gebildete Fettschicht abgiesst und wieder mit dem funfzehn- bis zwanzigfachen Gewicht Oelsäure vermischt. Nachdem diese Mischung aufs Neue vier Stunden lang auf 240° C. erhitzt ist, behandelt man sie in der Bd. I, S. 955 angegebenen Weise mit Kalk und Aether, digerirt die ätherische Lösung mit Thierkohle, dampft auf ein geringes Volumen ein, und versetzt die rückständige Flüssigkeit mit dem acht- bis zehnfachen Volumen gewöhnlichen Alkohols. Das ölsaure Lipyloxyd wird dadurch ausgeschieden. Man sammelt es auf einem Filter und trocknet im Vacuum.

Es ist ein farb-, geruch- und geschmackloses neutrales Liquidum von 0,9 specif. Gewicht, unlöslich im Wasser und verdünntem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Es ist bei 0° C. noch flüssig, erstarrt aber bei niederen Kältegraden. Es lässt sich im luftleeren Raume durch behutsames Erhitzen überdestilliren. Bleioxyd zerlegt es langsam in ölsaures Bleioxyd und Glycerin. Auch durch kohlensaures Natron und Salzsäure wird das ölsaure Lipyloxyd viel langsamer und schwieriger zersetzt, als die entsprechenden stearinsauren und palmitinsauren Verbindungen.

Jene Verbindung ist identisch mit dem in den natürlichen Fetten vorhandenen Oleïn. Doch ist es noch nicht gelungen, letzteres daraus im chemisch reinen Zustande abzuscheiden, theils wegen der Schwierigkeit, es vollkommen vom beigemengten Stearin und Palmitin zu trennen, theils wegen der bei diesen Trennungen unvermeidlich eintretenden Oxydation desselben. — Zur Darstellung dieses Oleïns aus natürlichen Fetten erkältet man ein ölsäurereiches Oel, z. B. Mandelöl, Olivenöl, Gänsefett etc. auf 0° C., presst bei dieser Temperatur das Flüssige von dem erstarrten Theil ab, löst es dann in der dreifachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols von 0,816 specif. Gewicht, und erkältet diese Lösung bis mehrere Grade unter 0° C. Hierbei scheidet sich das Stearin, Palmitin und Myristin mit einem Theile Oleïn unlöslich aus. Die davon kalt abfiltrirte alkoholische Lösung setzt, nachdem der grösste Theil des Alkohols abdestillirt ist, das Oleïn ab, wovon der letzte Rest aus der Mutterlauge durch Wasser niedergeschlagen werden kann.

Noch reiner erhält man das Oleïn, nach Kerwyck, aus kalt gepresstem Baumöl dadurch, dass man es mit Natronlauge unter öfterem Umschüt-

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 41, S. 251.

teln 24 Stunden stehen lässt. Hierdurch wird alles Stearin, Palmitin etc. verseift, das Oleïn aber nur wenig angegriffen. Man vermischt dann das Gemenge mit schwachem Weingeist, worin sich die gebildeten Seifen auflösen, das unveränderte Oleïn aber abgeschieden wird, und dann auf der Oberfläche schwimmt. Man decantirt und behandelt es von Neuem mit der gleichen Gewichtsmenge schwachen Weingeist. Da es meist eine schwach gelbliche Farbe besitzt, so digerirt man es noch 24 Stunden lang in der Wärme mit Thierkohle, und filtrirt. Das durchlaufende Oleïn ist vollkommen klar und farblos.

Das Oleïn nimmt fast eben so leicht wie die Oelsäure Sauerstoff aus der Luft auf, und erzeugt damit schwer zu trennende Oxydationsproducte, durch welche es zugleich saure Reaction annimmt. Beim Erhitzen wird es zerlegt und erzeugt Acroleïn nebst den Zersetzungsproducten der Oelsäure. — Beim Einleiten von salpetriger Säure erstarrt das Oleïn und verwandelt sich in das isomere Elaïdin. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, wobei eine neue Verbindung entsteht, welche Fremy Oleïnschwefelsäure genannt hat. Sie ist jedoch noch nicht im reinen Zustande dargestellt, sondern mit Stearin- und Palmitinschwefelsäure gemengt, durch Behandlung des Olivenöls [1]) mit Schwefelsäure erhalten. Die von Fremy in dieser Hinsicht gemachten Beobachtungen, welche mit den reinen Säuren oder den einzelnen Lipyloxydverbindungen wiederholt zu werden verdienen, sind folgende.

Fügt man zu Olivenöl nach und nach das halbe Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung jeder Erhitzung, so wird das Oel unter schwacher Färbung dickflüssig und zähe. Die Producte sind Lipyloxydschwefelsäure, Stearin- und Palmitinschwefelsäure und Oleïnschwefelsäure. Die drei letztgenannten Säuren, welche sich in reinem Wasser leicht lösen, sind in salzhaltigem und schwefelsäurehaltigem Wasser unlöslich. Vermischt man daher jenes Säuregemisch hernach mit dem doppelten Volumen Wasser, so scheiden sie sich auf der Oberfläche als Oelschicht ab, und die untere wässerige Lösung enthält Lipyloxydschwefelsäure nebst freier Schwefelsäure. Wäscht man das aufschwimmende Oel mit etwas Wasser, und setzt dann mehr Wasser hinzu, so erhält man eine saure, ölig hintennach bitter schmeckende, homogene Flüssigkeit, die durch Alkalien neutralisirt werden kann, und in welcher hernach Metallsalze Niederschläge erzeugen. Ueberlässt man die wässerige Lösung sich selbst, oder kocht man sie, so erfolgt allmälig Zersetzung unter Reproduction von freier Schwefelsäure und Bildung neuer Säuren, die den Namen Metoleïnsäure, resp. Hydroleïnsäure, Metamargarinsäure und Hydromargarinsäure erhalten haben.

Einfach-basisches ölsaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix} 2\,C_{36}H_{33}O_3 \\ HO \end{matrix}\right.$ (Dioleïn), entsteht durch zweiundzwanzigstündiges Er-

[1]) Fremy, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 65, S. 113.

hitzen der vorigen Verbindung mit Glycerin auf 200° C., oder auch wenn man die nächstfolgende Verbindung mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht Oelsäure einige Stunden lang auf 250° C. erhitzt. Die weitere Reinigung geschieht, wie zuvor, durch Behandlung mit Kalk und Aether. Es ist eine neutrale Flüssigkeit von 0,921 specif. Gewicht bei 21° C., die zwischen 10° und 15° C. erstarrt.

Zweifach-basisches ölsaures Lipyloxyd: $(C_6\ H_5)\ O_3 \cdot \left\{\begin{matrix} C_{36}\ H_{33}\ O_3 \\ 2\ H\ O \end{matrix}\right.$ (Monooleïn). Es bildet sich bei achtzehnstündigem Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und Oelsäure auf 200° C., in einer zuvor mit Kohlensäure gefüllten Röhre. Nach dem Erkalten giesst man die obere Flüssigkeitsschicht, welche freie Oelsäure nebst dem erzeugten zweifach-basischen ölsauren Lipyloxyd enthält, ab, fügt ein wenig Wasser, hernach Aether hinzu, und schüttelt das Ganze in der Kälte mit gelöschtem Kalk. Nach einigen Minuten giesst man darauf eine Schicht kalten Aethers, alsdann Thierkohle und schüttelt. Die sich absondernde Aetherschicht wird abgegossen, filtrirt, darauf sogleich durch neuen Aether ersetzt, und jene Operation noch drei- bis viermal wiederholt.

Man bringt nun die gesammte ätherische Lösung unter die Glocke der Luftpumpe, und lässt den Aether durch allmäliges Evacuiren rasch verdunsten. In Folge der durch die rasche Verdunstung erzeugten Kälte schlägt sich daraus ein wenig ölsaurer Kalk nieder. Man trennt denselben durch Filtration, und verjagt den Aether aus dem Filtrat durch einen Strom von reiner, trockner Kohlensäure, zuletzt unter gelindem Erwärmen.

Das so erhaltene zweifach-basische ölsaure Lipyloxyd ist ein neutrales, gelbliches, geruchloses Liquidum, fast ohne Geschmack, von 0,947 specif. Gewicht bei 21° C. Es gerinnt zwischen 15° und 20° C., und stellt dann eine weiche Masse dar, untermischt mit krystallinischen Körnern. Wenn man es rasch auf 0° C. abkühlt, so erstarrt es und schmilzt dann beim nachherigen Erwärmen, noch ehe die Temperatur 10° C. erreicht hat. Lässt man die Flüssigkeit bei dieser Temperatur längere Zeit ruhig stehen, so krystallisirt es wieder von selbst, und gewinnt dann auch wieder seinen normalen Schmelzpunkt.

Im luftleeren Raume lässt es sich durch vorsichtiges Erwärmen unverändert überdestilliren. An freier Luft erhitzt, zersetzt es sich unter Verbreitung eines widrigen Geruchs und mit Hinterlassung von Kohle. — Durch Bleioxyd wird es bei 100° C. nur sehr langsam und schwierig verseift. — Durch mehrtägiges Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Essigsäure auf 100° C. wird es nicht zersetzt. — Beim Stehen an der Luft nimmt es nach einigen Wochen saure Reaction an. Es ist ohne Zweifel die Feuchtigkeit der Luft, welche diese Zersetzung bewirkt (vergl. Bd. I, S. 822).

Elaïdinsäure.

Diesen Namen hat die feste, der Oelsäure isomere Säure erhalten, in welche sich jene durch Behandlung mit salpetriger Säure verwandelt. Im Jahre 1819 machte Poutet zuerst die Beobachtung, dass Olivenöl beim Schütteln mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fest wird, später wies Boudet nach, dass es die in jener Salzlösung enthaltene salpetrige Säure sei, welche die Veränderung des Oeles bewirkt, und Meyer zeigte, dass diese durch unmittelbares Enleiten von salpetrigsaurem Gas sich leicht und sehr rasch vollendet. Boudet fand ausserdem noch, dass nur auf das Oleïn des Olivenöls die salpetrige Säure in jener Weise wirkt, und dass das Stearin desselben dabei unverändert bleibt. — Die Schwierigkeit, letzteres von dem gebildeten mit dem Oleïn isomeren Elaïdin zu trennen, macht es beinahe unmöglich, auf diese Weise das Elaïdin, resp. die Elaïdinsäure rein darzustellen.

Nach Meyer[1]) und Gottlieb[2]) gewinnt man die Elaïdinsäure am leichtesten rein durch Behandlung von Oelsäure mit salpetriger Säure. Leitet man dieses Gas fünf Minuten lang durch reine Oelsäure, so erstarrt dieselbe bald darauf zu einer weissen krystallinischen Masse, und trifft man gerade die rechte Menge der anzuwendenden salpetrigen Säure, so ist der Schmelzpunkt der gebildeten Elaïdinsäure nahezu der der reinen Verbindung. Bei Anwendung einer der Luft ausgesetzt gewesenen und mit den Oxydationsproducten verunreinigten Oelsäure erfolgt das Festwerden nach dem Einleiten von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit, und bei guter Abkühlung. Die gebildete Elaïdinsäure hat dann auch einen ranzigen Geruch, und hinterlässt eine rothe nicht krystallisirende Mutterlauge. — Zur weiteren Reinigung wird die erstarrte Elaïdinsäure mit Wasser ausgekocht, welches daraus die salpetrige Säure entfernt, dann getrocknet und in dem gleichen Volumen warmen Alkohols aufgelöst, woraus sie an einem kühlen Orte nach 12 Stunden in schönen, perlmutterglänzenden tafelförmigen Krystallen anschiesst. Durch Filtration und gelindes Pressen von der Mutterlauge getrennt und nochmals umkrystallisirt ist sie blendend weiss und vollkommen rein.

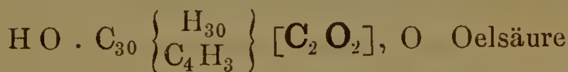
Die so gewonnene Elaïdinsäure ist eine farb-, geruch- und geschmacklose krystallinische fettige Substanz, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether löslich. Diese Lösungen reagiren sauer. Sie schmilzt bei 45° C. und lässt sich in einer Atmosphäre, die keinen Sauerstoff enthält, unverändert überdestilliren.

Zur Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure bedarf es einer verhältnissmässig sehr geringen Menge salpetriger Säure, und die Umwandlung selbst ist ohne Zweifel Folge sogenannter Contactwirkung. Ich

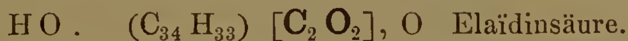
---

[1]) Meyer, Annalen der Chem. Bd. 35, S. 182. — [2]) Gottlieb, daselbst Bd. 57, S. 52.

vermuthe, dass der Contact mit der salpetrigen Säure, welche selbst dabei keine Verbindung eingeht, und, wie es scheint, auch nicht wesentlich verändert wird, die Bestandtheile der Oelsäure zu einer molekularen neuen Gruppirung in ganz gleichem Sinne disponirt, wie ich S. 20 die Entstehung der Gaïdinsäure aus der Hypogäasäure zu erklären versucht habe, und wie die nachstehenden Formeln aussprechen:



$$HO \cdot C_{30} \left\{ \begin{matrix} H_{30} \\ C_4 H_3 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O \quad \text{Oelsäure}$$



$$HO \cdot (C_{34} H_{33}) [C_2 O_2], O \quad \text{Elaïdinsäure.}$$

Die geschmolzene Elaïdinsäure nimmt wie die Oelsäure leicht Sauerstoff auf. Wenn man sie einige Stunden lang an der Luft auf 100° C. erhitzt, so hält die nach dem Erkalten wieder krystallisirende Säure eine flüssige Substanz beigemengt, die beim Pressen zwischen Papier Oelflecke hinterlässt. Nachdem sie 14 Tage lang einer Temperatur von 65° C. ausgesetzt gewesen ist, besitzt sie einen ranzigen unangenehmen Geruch und ist dann gänzlich in eine bei gewöhnlicher Temperatur schwer flüssige Masse umgewandelt, die nach Mohnöl riecht, und durch salpetrige Säure nicht wieder in feste Elaïdinsäure verwandelt werden kann.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat soll die Elaïdinsäure in eine Säure mit 61° C. Schmelzpunkt, wahrscheinlich Palmitinsäure, übergehen. Was ausserdem entsteht, ist nicht ermittelt. Es wäre jedenfalls interessant zu wissen, ob die Elaïdinsäure noch ebenso wie die Oelsäure durch schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Palmitinsäure umgewandelt wird.

Salpetersäure erzeugt aus der Elaïdinsäure dieselben Oxydationsproducte, wie mit der Oelsäure.

Elaïdinsaure Salze. Nur die neutralen Salze mit alkalischer Basis sind im Wasser löslich. — Das Kali- und Natronsalz erhält man durch Kochen der Säure mit den kohlensauren Verbindungen, worin sie sich unter schwacher Kohlensäureentwickelung zu wasserhellen Seifen von sehr dicker Consistenz auflöst. Aus der heissen alkoholischen Lösung der Natronseife schiesst das elaïdinsaure Natron beim Erkalten in silberglänzenden Krystallen an. Es ist auch in warmem Aether und heissem Wasser löslich. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet ein saures Salz in kleinen säulenförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge reagirt dann alkalisch.

Durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum, essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd erhält man die betreffenden Baryt-, Blei- und Silberverbindungen als weisse voluminöse Niederschläge, welche, besonders nachdem sie getrocknet sind, sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Das elaïdinsaure Silberoxyd: $AgO \cdot C_{36} H_{33} O_3$ löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in wässerigem Ammoniak mit bräunlicher

Farbe. Bei längerem Stehen dieser Lösung an einem kälteren Orte krystallisirt der grösste Theil in kleinen weissen Säulen wieder aus.

Elaïdinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{36} H_{33} O_3$ entsteht beim Einleiten von salzsaurem Gas in die alkoholische Lösung von Elaïdinsäure. Der gebildete Aether scheidet sich ab; er wird mit destillirtem Wasser und Weingeist geschüttelt, um beigemengte Salzsäure und unveränderte Elaïdinsäure zu entfernen, dann nochmals mit Wasser behandelt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit, von 0,871 specif. Gewicht bei 18° C., in Wasser unlöslich, in Aether und absolutem Alkohol leicht löslich; von gewöhnlichem Weingeist wird es nur wenig aufgenommen. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren (Meyer).

Die entsprechende Methylverbindung ist ebenfalls ein Oel von 0,872 specif. Gewicht bei 18° C.

Elaïdinsaures Lipyloxyd (Elaïdin) ist bis jetzt noch nicht chemisch rein dargestellt. Man erhält es, noch mit stearinsaurem und palmitinsaurem Lipyloxyd gemengt, durch Einleiten von salpetriger Säure in Baumöl, worauf dieses fest wird. Nur muss dabei ein zu langes Einleiten des Gases vermieden werden, weil man dann statt eines festen Products eine nur schwer flüssige Masse erhält. Löst man das rohe, ausgepresste Elaïdin in Aether auf, und setzt man diese Lösung anhaltend einer Temperatur von gegen 0° C. aus, so scheidet sich eine warzenförmig krystallisirte, weisse Masse aus, die, von der rothen Mutterlauge getrennt, durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Aether blendend weiss ist und dem Stearin ganz ähnlich sieht.

Dieses Elaïdin löst sich in warmem Aether in jedem Verhältnisse, in Alkohol dagegen fast gar nicht. Es schmilzt bei 32°C. (Meyer), nach Duffy bei 38° C. Bei der trocknen Destillation giebt es Acroleïn aus.

Die Oelsäure der trocknenden Oele, z. B. des Leinöls, ist nicht identisch mit der der anderen Fette, und unterscheidet sich davon unter Anderm wesentlich dadurch, dass sie durch salpetrige Säure nicht in Elaïdinsäure umgewandelt, überhaupt nicht fest wird. Ihre Zusammensetzung und sonstige Eigenschaften sind noch festzustellen.

Döglingsäure.

Acetomargarinsäure? — Von Scharling[1]) im Thran von dem Dögling (*Balaena rostrata*) entdeckt.

Zusammensetzung: $HO.C_{38}H_{35}O_3 = HO.C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{32}\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2].O$ (?) — Sie ist eine der Oelsäure sehr ähnliche, bei 16° C. vollkommen flüs-

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 43. S. 257.

sige, einige Grade über 0° C. fest werdende Säure von gelblicher Farbe, in dem gleichen Gewicht Alkohol von 0,826 specif. Gewicht leicht löslich, röthet Lackmus. — Sie bildet den Hauptbestandtheil jenes Thrans (in welchem sie nicht an Lipyloxyd gebunden ist), und wird aus demselben durch Verseifen, Ueberführen in Bleisalz, Extrahiren derselben mit Aether und Zersetzung der ätherischen Lösung durch Salzsäure gewonnen, wie S. 21 bei der Oelsäure angegeben ist.

Erucasäure.

Von Darby[1]) im fetten Oele des weissen Senfs entdeckt, und neben Stearinsäure auch im Oel des schwarzen Senfs nachgewiesen.

Zusammensetzung: $HO.C_{44}H_{41}O_3 = HO . C_{38}\left\{\begin{matrix}H_{38}\\C_4\,H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$ (?). — Ueber ihre Eigenschaften ist nichts weiter angegeben, als dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, bei 34° C. schmilzt, und aus alkoholischer Lösung in glänzenden Nadeln krystallisirt. Es verdient geprüft zu werden, ob sie gleich der Oelsäure durch salpetrige Säure in eine isomere Verbindung mit höherem Schmelzpunkt übergeht, und welche Zerlegung sie durch schmelzendes Kalihydrat erleidet.

Das durch Auspressen der zerstossenen und gelinde erwärmten Samen, des officinellen *Semen Erucae*, erhaltene dünnflüssige, geruch- und geschmacklose, hell bernsteingelbe Oel giebt beim Erhitzen mit Natronlauge eine in Wasser vollkommen lösliche Seife, die durch Kochsalz ausgeschieden wird. Durch Wiederauflösen in heissem Wasser, abermaliges Aussalzen und noch einige Male wiederholte gleiche Operationen wird sie weiss und frei von Glycerin erhalten. Das daraus hernach durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene flüssige Gemenge fetter Säuren wird im Wasserbade mit fein geriebenem Bleioxyd digerirt, wodurch basische Bleiverbindungen entstehen, die so lange mit Aether behandelt werden, als dieser noch etwas daraus aufnimmt. Das ungelöst Gebliebene wird darauf mit Salzsäure und Alkohol behandelt, das gebildete Chlorblei abfiltrirt, die rückständige Säure mit warmem Wasser gewaschen und wiederholt aus Alkohol krystallisirt, bis sie vollkommen weiss ist und einen constanten Schmelzpunkt von 34° C. zeigt.

Die auf diese Weise von Darby dargestellte und gereinigte Säure kann möglicher Weise noch eine Aethyloxydverbindung beigemengt enthalten.

Das erucasaure Natron hat Darby durch Kochen der absolut-alkoholischen Lösung von Erucasäure mit trocknem kohlensaurem Natron dargestellt. In dieser Lösung erzeugt eine alkoholische Lösung

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 2 ff.

von essigsaurem Baryt einen weissen flockigen Niederschlag von erucasaurem Baryt.

Das auf gleiche Weise mittelst essigsauren Bleioxyds dargestellte Bleisalz: $PbO . C_{44} H_{41} O_3$ fällt mit schneeweisser Farbe nieder.

Erucasaures Silberoxyd: $AgO . C_{44} H_{41} O_3$, erhält man durch Fällen der alkoholischen, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Erucasäure mit salpetersaurem Silberoxyd als käsigen, bald sich dunkel färbenden Niederschlag, der nach dem Waschen und Pressen zwischen Fliesspapier im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden muss.

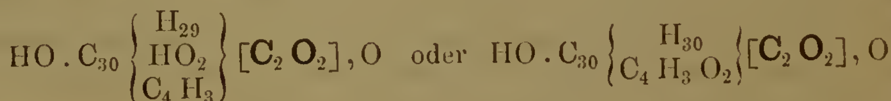
Es giebt nur wenige fette Säuren, welche nicht in die Stearinsäure- und Oelsäurereihe gehören. Von diesen ist die fünf Atome Sauerstoff enthaltende Ricinusölsäure bei weitem die wichtigste und zugleich die einzige, deren Zusammensetzung sicher festgestellt ist.

Unter dem Namen Anacardsäure hat Städeler [1]) eine in den Früchten von *Anacardium occidentale* (westindische Elephantenlaus) aufgefundene fette Säure beschrieben, die darin nicht an Lipyloxyd gebunden enthalten ist, und unter den fetten Säuren etwa der Oelsäure am nächsten steht. Sie ist nach Städeler zweibasich, und nach der Formel: $2 HO . C_{44} H_{30} O_5$ zusammengesetzt. Diese Zusammensetzung ist so unwahrscheinlich, dass man als gewiss annehmen kann, Städeler habe keine reine Substanz in Händen gehabt.

Ricinusölsäure.

Bildet den Hauptbestandtheil des Ricinusöls.

Zusammensetzung: $HO . C_{36} H_{33} O_5$. Die Ricinusölsäure unterscheidet sich, wie jene empirische Formel ausweist, von der Oelsäure nur durch den Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff, und könnte demnach zu dieser etwa in ähnlicher Beziehung stehend gedacht werden, wie die Milchsäure zur Propionsäure, wie die Formeln:



$$HO . C_{30} \left\{ \begin{matrix} H_{29} \\ HO_2 \\ C_4 H_3 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O \quad \text{oder} \quad HO . C_{30} \left\{ \begin{matrix} H_{30} \\ C_4 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O$$

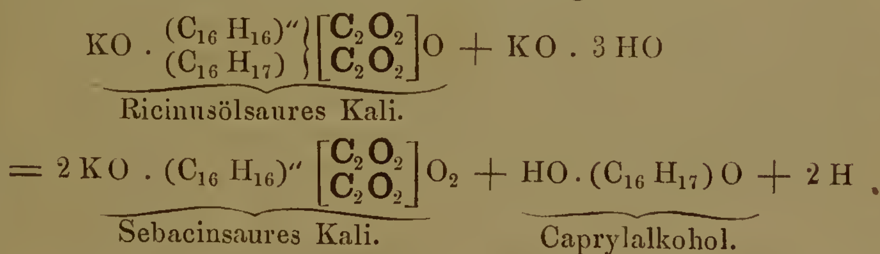
ausdrücken. Eine solche Zusammensetzungsweise lässt jedoch erwarten, dass die Säure beim Erhitzen mit Kalihydrat in ähnlicher Weise, wie die Oelsäure selbst, neben anderen Producten Essigsäure liefere. Diese Voraussetzung hat durch das Experiment keine Bestätigung gefunden. Vielmehr zerfällt, wie wir weiter unten sehen werden, die Ricinusölsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in Sebacinsäure und Caprylalkohol. Diese Zersetzung lässt auf

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 63, S. 141.

eine ganz andere Zusammensetzungsweise jener Säuren schliessen, die hier eine kurze Erörterung finden mag.

Wie schon Bd. I, S. 749 ausgesprochen, betrachte ich die Sebacinsäure (Brenzölsäure) als dasjenige Derivat von 2 Atomen Kohlensäure: $\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_4$, welche von den vier extraradicalen Sauerstoffatomen zwei durch das zweiatomige Radical: $C_{16}H_{16}$ (Caprylen) substituirt enthält, Sebacinsäure $= 2\,HO\,.\,(C_{16}H_{16})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$. Nichts steht der Annahme entgegen, dass von den beiden übrigen extraradicalen Sauerstoffatomen noch eins ausserdem durch ein einatomiges Radical ersetzt werden könne. Denkt man sich nun dasselbe durch das Radical $C_{16}H_{17}$ des Caprylalkohols substituirt, so resultirt die nun natürlich (siehe Bd. I, S. 740 ff.) einbasische Säure: $HO\,.\,\left.\begin{matrix}(C_{16}H_{16})''\\(C_{16}H_{17})\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O$, welche wie man sieht, die Zusammensetzung der Ricinusölsäure hat. Diese Betrachtungsweise erklärt jene merkwürdige Zersetzung in Sebacylsäure und Caprylalkohol, auf höchst einfache und befriedigende Weise:



$$\underbrace{KO\,.\,\left.\begin{matrix}(C_{16}H_{16})''\\(C_{16}H_{17})\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O}_{\text{Ricinusölsaures Kali.}} + KO\,.\,3\,HO$$

$$= \underbrace{2\,KO\,.\,(C_{16}H_{16})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Sebacinsaures Kali.}} + \underbrace{HO\,.\,(C_{16}H_{17})\,O}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2\,H\,.$$

So sehr auch dieser Zersetzungsprocess zu Gunsten jener Betrachtungsweise spricht, so ist es doch immer nur erst eine Thatsache, durch welche sie Begründung findet. Ob auch das sonstige Verhalten der Ricinusölsäure gleich gut durch dieselbe erklärt wird, und namentlich auch, ob es gelingt, aus der Sebacinsäure durch Austausch eines Sauerstoffatoms gegen Capryl in ähnlicher Weise Ricinusölsäure künstlich darzustellen, wie sich die Kohlensäure in Essigsäure verwandeln lässt, ist durch weitere Versuche zu entscheiden.

Die Ricinusölsäure [1]) ist bei gewöhnlicher Temperatur eine hell weingelbe, syrupdicke, geruchlose Flüssigkeit von sehr starkem, unangenehmen und kratzenden Geschmack. Sie hat 0,94 specif. Gewicht bei 15° C., wird bei gegen 0° C. fest, ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Die alkoholische Lösung reagirt entschieden sauer und zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen. Sie nimmt nicht, wie die eigentliche Oelsäure, bei gewöhnlicher Tempe-

[1]) Bussy und Lecanu, Journ. de Pharm. Bd. 13, S. 57. — Saalmüller, Annalen der Chemie Bd. 64, S. 108. — Svanberg und Kolmodin, Journal für prakt. Chemie Bd. 45, S. 431. — Bouis, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 44, S. 77.

ratur Sauerstoff aus der Luft auf und lässt sich nicht unzersetzt destilliren.

Die Darstellung der Ricinusölsäure aus dem Ricinusöl, worin sie nebst etwas Stearinsäure und Palmitinsäure an Lipyloxyd gebunden vorhanden ist, geschieht auf dieselbe Weise, wie S. 21 bei der Oelsäure beschrieben ist. Das Oel wird durch Natronlauge verseift, die durch mehrmaliges Aussalzen gereinigte Seife mit Salzsäure zerlegt, das Gemisch der fetten Säuren mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, und die resultirende weisse pflasterähnliche Masse mit Aether behandelt, worin sich das ricinusölsaure Bleioxyd leicht löst. Diese Lösung wird durch wässerige Salzsäure zerlegt, und die von der wässerigen Schicht abgehobene ätherische Lösung der Ricinusölsäure destillirt, um den Aether zu verjagen. Die zurückbleibende Säure ist bräunlich-gelb und noch nicht ganz rein. Man löst sie in überschüssigem Ammoniak auf, fällt mit Chlorbarium, und trocknet das niedergefallene blendend weisse Barytsalz, nach gehörigem Auswaschen mit Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur auf einer Gypsplatte. Dieses trockne Salz wird nun bei sehr gelinder Wärme in starkem Alkohol mit der Vorsicht gelöst, dass es nicht zu einer zähen, dunkel gefärbten Masse schmilzt. Es scheidet sich dann daraus beim Erkalten in kleinen körnigen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt werden.

Dieses Barytsalz wird durch Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene Ricinusölsäure mit salzsäurehaltigem Wasser so lange geschüttelt, bis dasselbe keine Spur von Baryt mehr daraus aufnimmt (die letzten Antheile werden sehr hartnäckig zurückgehalten). Man muss bei dieser Zersetzung die Anwendung von Alkohol vermeiden, da sonst die resultirende Säure kaum frei von Alkohol erhalten werden kann, selbst wenn man Tage lang unter Erhitzung im Wasserbade einen Strom von trockner Kohlensäure hindurch leitet (Saalmüller). Der Alkohol bleibt jedenfalls nicht als solcher zurück, sondern als ricinusölsaures Aethyloxyd, dessen Bildung bei der Zersetzung des alkoholhaltigen Barytsalzes durch Salzsäure ganz natürlich ist.

Eine andere Darstellungsweise der Ricinusölsäure ist von Bouis angegeben. Man sättigt eine alkoholische Lösung von Ricinusöl mit Ammoniakgas und erhitzt sie darauf in einer dickwandigen, fest verschlossenen Glasflasche (Sodawasserflasche) drei bis vier Tage lang im Salzwasserbade. Die Ricinusölsäure wird hierdurch vollständig in Ricinolamid: $\left.\begin{matrix} C_{36}H_{33}O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ umgewandelt, eine in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche, feste, bei 60° C. schmelzende Verbindung, die man durch Verdunsten des ammoniakalischen Alkohols im Wasserbade, Auspressen des Rückstandes, Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigt. Das gefällte Amid wird filtrirt, ausgepresst und, wenn es nöthig erscheint, nochmals in Alkohol gelöst und daraus durch Wasser abgeschieden.

Dieses Ricinolamid wird mit mässig verdünnter Schwefelsäure schon

in der Kälte in schwefelsaures Ammoniumoxyd und reine Ricinusölsäure zerlegt. Dieselbe Zersetzung bewirken auch sehr concentrirte Lösungen der kaustischen Alkalien, jedoch erst bei einer Temperatur und Concentration, bei der leicht eine weitere Zerlegung der Säure eintritt.

Die Verwandlungen der Ricinusölsäure sind noch wenig studirt. In Berührung mit salpetriger Säure geht sie in die bei gewöhnlicher Temperatur feste, wahrscheinlich isomere Ricinelaïdinsäure über. — Bei der trocknen Destillation entstehen verschiedene flüssige, unangenehm riechende Producte. Doch findet sich Sebacinsäure unter denselben nicht. Erhitzt man sie aber mit überschüssigem Natronhydrat, so zerfällt sie unter Aufnahme von zwei At. Sauerstoff und Wasserstoffgasentwicklung in sebacinsaures Salz und Caprylalkohol, welcher überdestillirt (vergl. S. 33).

Ricinusölsaure Salze. Sie sind fast sämmtlich krystallisirbar, und meist in Alkohol, einige auch in Aether löslich. Sie halten sich ebenso wie die freie Säure an der Luft unverändert.

Ricinusölsaurer Baryt: $BaO . C_{36} H_{33} O_5$. — Man erhält ihn aus der sehr verdünnten und stark ammoniakalischen wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum. Der käsige Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, und nach gelindem Trocknen in warmem Alkohol gelöst, woraus das reine Salz in weissen, sehr zart sich anzufühlenden Blättchen krystallisirt, die man im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Bei dem Auflösen in Alkohol bleibt ein Theil des Salzes meist als zähe gelbe Masse ungelöst zurück, was man auch bei den meisten anderen Salzen der Ricinusölsäure beobachtet.

Das Strontiansalz: $SrO . C_{36} H_{33} O_5$, auf gleiche Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen kleinen Körnern; das Kalksalz: $CaO . C_{36} H_{33} O_5 + HO$ in kleinen blendend weissen Schuppen. Es schmilzt bei 80° C. zu einer durchsichtigen hellgelben, nach dem Erkalten spröden Masse. Bei 100° C. getrocknet, hält es noch 1 At. Wasser zurück. — Das Magnesiasalz: $MgO . C_{36} H_{33} O_5$, krystallisirt aus Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in feinen Nadeln; das Zinksalz: $ZnO . C_{36} H_{33} O_5$ in kleinen weissen Körnern.

Ricinusölsaures Bleioxyd: $PbO . C_{36} H_{33} O_5$, stellt man am Besten dar durch Digeriren der freien Säure mit überschüssigem, fein geriebenem Bleioxyd, und Behandeln der entstandenen festen Masse mit Aether, worin sich jenes Salz leicht löst. Nach dem Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung über Schwefelsäure bleibt reines ricinusölsaures Bleioxyd als durchscheinende, krystallinische Masse zurück, die bei 100° C. zu einer hellbräunlichen zähen Flüssigkeit schmilzt. Beim Erkalten wird es wieder fest und ist leicht zerreiblich. — Es gelingt nicht, das Salz durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd rein zu gewinnen.

Ricinusölsaures Silberoxyd: $AgO . C_{36} H_{33} O_5$. Es ist schwer

rein darzustellen, und lässt sich unzersetzt nicht aus Alkohol oder Aether krystallisiren. Am Besten erhält man es durch Fällen der wässerigen, viel freies Ammoniak enthaltenden Lösung des Ammoniaksalzes mit verdünntem salpetersaurem Silberoxyd und Trocknen des Niederschlags über Schwefelsäure.

Ricinusölsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{36}H_{33}O_5$, entsteht durch Einleiten von salzsaurem Gas in eine absolut-alkoholische Lösung der Ricinusölsäure. Die saure Flüssigkeit wird hernach mit Wasser vermischt, und der dadurch abgeschiedene Aether zuerst mit kohlensaurem Natron, dann wiederholt mit Wasser geschüttelt. So gereinigt, ist der Aether eine weingelbe ölartige Flüssigkeit, ohne Zersetzung nicht destillirbar.

Ricinusölsaures Lipyloxyd bildet den Hauptbestandtheil des Ricinusöls, ist aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt. Unter dem Einfluss von salpetriger Säure erstarrt es zu Ricinelaïdin.

Ricinelaïdinsäure,

auch Palminsäure genannt, ist die der Ricinusölsäure isomere, aber bei gewöhnlicher Temperatur feste Säure, in welche jene durch salpetrige Säure umgewandelt wird. Sie schmilzt bei 50° C., krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in seideglänzenden, sternförmig vereinigten weissen Nadeln, hat einen, besonders beim Schmelzen hervortretenden nicht unangenehmen Geruch, ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus.

Die Ricinelaïdinsäure [1]) bereitet man am Besten durch Einleiten von salpetriger Säure in reine Ricinusölsäure. Playfair hat eine nicht ganz reine Ricinelaïdinsäure aus der rohen Ricinusölsäure, wie man sie durch Verseifen des Ricinusöls und Zersetzung der Seife mit Salzsäure gewinnt, auf die Weise dargestellt, dass er dieselbe in verdünnter Salpetersäure vertheilte und dann in das Gemisch salpetrige Säure leitete. Die flüssige Säure wird dadurch alsbald fest und erhält zuletzt die Consistenz des gelben Bienenwachses. Sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Letzteres behält ein gelbes Oel aufgelöst, welches an der Luft roth wird. Die von Playfair so dargestellte Ricinelaïdinsäure schmolz zwischen 45° und 46° C. und die Analyse ergab auch einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Offenbar enthält sie noch die im Ricinusöl vorhandene Stearinsäure und Palmitinsäure beigemengt, die durch blosse Krystallisationen nicht getrennt werden können.

Dasselbe gilt von der Ricinelaïdinsäure, die man durch Verseifen

---

[1]) Boudet, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 50, S. 411. — Playfair, Philos. Magazin Bd. 29, S. 475 und Annalen der Chemie Bd. 60, S. 322. — Bouis, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 44. S. 82 ff.

des rohen Ricinelaïdins (s. unten ricinelaïdinsaures Lipyloxyd), Zersetzung dieser Seife mit Säuren und wiederholtes Krystallisiren des Products aus Alkohol erhält. Diese muss nothwendig auch noch Palmitinsäure enthalten, von der sie kaum anders, als durch die von Heintz für die Trennung der fetten Säuren angewandte Methode der fractionirten Fällungen, zu befreien sein wird. Ausserdem verdient bezüglich des Reinigens der Ricinelaïdinsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol noch der Umstand Beachtung, dass sich hierbei immer ein Theil derselben mit dem Alkohol zu Ricinelaïdinsäure-Aether verbindet, welcher nachher der Säure beigemengt bleibt. Um diesen zu zerstören, muss schliesslich das Product noch einmal durch Kochen mit Natronlauge verseift und aus der gereinigten Seife die fette Säure durch Weinsäure abgeschieden werden.

Die Ricinelaïdinsäure lässt sich ebensowenig wie die Ricinusölsäure unverändert destilliren. Beim Erhitzen mit Kalihydrat zerfällt sie wie diese unter Wasserstoffgasentwickelung in Sebacinsäure und Caprylalkohol.

Ricinelaïdinsaure Salze. Nur die mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, reagiren alkalisch, und zerfallen bei Zusatz von viel Wasser in saure Salze und freies Alkali. Die übrigen Verbindungen sind zum Theil in heissem Alkohol löslich.

Das Kali- und Natronsalz erhält man durch Kochen der wässerigen Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron im Ueberschuss, mit Ricinelaïdinsäure, Eindampfen zur Trockne und Extrahiren der Salzmasse mit heissem Alkohol.

Ricinelaïdinsaurer Baryt: $BaO . C_{36} H_{33} O_5$, wird durch Fällen der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium als weisser Niederschlag erhalten, der zu einem seifig anzufühlenden Pulver eintrocknet. Das Kalksalz ist dem Barytsalz ganz ähnlich. — Das Magnesiasalz schmilzt unter 100° C., löst sich leicht in warmem Alkohol. Die Lösung reagirt alkalisch.

Das Bleisalz ist dem Barytsalz ähnlich, in Alkohol löslich. — Das Kupfersalz ist ein grünes, in Alkohol lösliches Pulver. Die Lösung setzt bei längerem Kochen einen Niederschlag von basischem Salz ab.

Ricinelaïdinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{36} H_{33} O_5$, durch Fällen der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, im Dunkeln gewaschen und getrocknet, bildet ein weisses, auch in Alkohol und Aether unlösliches, in Ammoniak leicht lösliches Pulver.

Ricinelaïdinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{36} H_{33} O_5$, bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Ricinelaïdinsäure, und scheidet sich auf nachherigen Zusatz von Wasser als Oelschicht ab. Dieselbe wird abgenommen, mit heissem Wasser ausgewaschen, und dann stark abgekühlt, wobei die Verbindung krystallisirt.

Sie schmilzt bei 16° C., ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem nur mässig löslich.

Ricinclaïdinsaures Lipyloxyd (Ricinelaïdin; Palmin). Es ist noch nicht versucht, dasselbe aus Ricinelaïdinsäure und Glycerin künstlich darzustellen; sie ist bis jetzt nur aus dem Ricinusöl durch Behandlung mit salpetriger Säure gewonnen. Da dieses Oel, wie schon bemerkt, neben der Ricinusölsäure auch kleine Mengen Stearinsäure und Palmitinsäure enthält, so sind die Lipyloxydverbindungen derselben natürlich auch dem auf die angegebene Weise dargestellten Ricinelaïdin beigemengt, und daher kommt es ohne Zweifel, da die von Playfair und von Bouis ausgeführten Analysen weder unter sich noch auch mit der Zusammensetzung des neutralen ricinelaïdinsauren Lipyloxyds: $(C_6H_5)O_3 \cdot 3\,C_{36}H_{33}O_5$, gut übereinstimmen. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf ein solches unreines Product.

Lässt man durch Ricinusöl einen Strom von salpetriger Säure gehen, oder schüttet man es mit dem $^3/_{100}$ Gewicht Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt ist, so färbt es sich roth, und gesteht bald mehr bald weniger schnell zu einer festen Masse, die zuweilen spröde und gelb ist und dem Wachs gleicht, ein anderes Mal aber glasartig, durchsichtig ist und im Innern krystallinisch erscheint. Dieses Product wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, und aus Alkohol krystallisirt. Das Ricinelaïdin setzt sich daraus in kleinen weissen Warzen ab. Es schmilzt bei 45° C., und bleibt dann lange zähe, ehe es wieder erstarrt. Ist es durch Waschen mit Alkohol und durch Krystallisation aus heissem Alkohol von adhärirenden fremdartigen Beimengungen nicht ganz gereinigt, so färbt es sich an der Luft und wird schliesslich chocoladebraun (Bouis). — Es besitzt einen eigenthümlichen, besonders beim Erhitzen mit Wasser bemerkbaren Geruch, ist in Aether und heissem Alkohol sehr leicht löslich, und wird durch Kochen mit wässerigen Alkalien in Glycerin und ricinelaïdinsaures Salz zerlegt. Beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kaliflüssigkeit zerfällt es wie das ricinusölsaure Lipyloxyd in sebacinsaures Kali, Caprylalkohol, Glycerin und deren weitere Zersetzungsproducte.

Erhitzt man Ricinelaïdin für sich, so geht ein Gemenge verschiedener flüchtiger Zersetzungsproducte über, unter denen Acroleïn und das Bd. I. S. 907 beschriebene Oenanthylsäure-Aldehyd sich befinden, und eine schwarze elastische schwammige Masse bleibt zurück.

Natürliche Fette.

Die in den Pflanzen- und Thierkörpern vorkommenden natürlichen Fette sind niemals einfache Verbindungen, sondern stets Gemenge verschiedener Fette, und zwar enthalten die gewöhnlicheren Fette als Hauptgemengtheile meist die Lipyloxydverbindungen der Stearinsäure.

Palmitinsäure, Myristinsäure und Oelsäure. Die Consistenz der natürlichen Fette ist sehr verschieden. Einige sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und bis zu einem gewissen Grade hart, andere weich, von butterartiger Consistenz, noch andere und sogar die meisten flüssig. Die festen Fette heissen Talge, sie enthalten vorwiegend stearinsaures und palmitinsaures Lipyloxyd; die weichen Fette, die Butterarten, zum Theil auch Schmalze genannt, verdanken ihre geringere Consistenz einem schon beträchtlicheren Gehalt an ölsaurem Lipyloxyd, woran die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette, die fetten Oele, meist ganz besonders reich sind. Einige Fette, wie Ricinusöl, Erdnussöl, Cocosnussöl etc., enthalten besondere eigenthümliche Säuren, an Lipyloxyd gebunden, noch andere Fette, wie Wallrath und die Wachsarten sind Verbindungen diverser fetter Säuren mit einatomigen Oxyden verschiedener Aetherradicale.

Die Verschiedenheit der ungemein zahlreichen natürlichen Fette hat ihren Grund im Allgemeinen viel weniger in der Verschiedenartigkeit der Gemengtheile, als in den abweichenden Mischungsverhältnissen, in denen sie die nämlichen Bestandtheile enthalten. Aber auch bei fast ganz gleicher Zusammensetzung weichen die Fette verschiedenen Ursprungs in manchen Eigenschaften, namentlich im Geschmack und Geruch, zuweilen auch in der Farbe, ebenso constant und deutlich von einander ab, wie die Weine. Dies rührt fast immer von einem geringen Gehalt fremdartiger aufgelöster Stoffe her, welche auf die Fette von den Stoffen übergehen, aus denen wir sie abscheiden. Die Natur dieser Stoffe, welche den verschiedenen Geschmack und Geruch, z. B. des Buchöls, Mandelöls und Gänseschmalzes bewirken, ist fast ganz unbekannt, gleichwie wir auch von denjenigen chemischen Verbindungen verhältnissmässig nur wenig wissen, welche den Weinen den specifischen Geschmack und das Bouquet verleihen.

Nach ihrem Ursprunge unterscheidet man die Fette als thierische und Pflanzen-Fette. Im Thierkörper findet sich das Fett vorzugsweise im Zellgewebe abgelagert, und lässt sich aus diesem leicht durch Ausschmelzen gewinnen. Das Zellgewebe zieht sich dabei zusammen, und bleibt bei nachherigem Durchseihen auf dem Sieb oder Filter zurück. Das ausgeschmolzene Fett läuft um so klarer und farbloser hindurch, bei je weniger hoher Temperatur die Ausschmelzung vorgenommen wird, zu welchem Zwecke man das Zellgewebe vor dem Ausschmelzen des eingeschlossenen Fettes mechanisch möglichst zerreisst. Kleinere Mengen von Fett lassen sich aus den betreffenden Theilen des Thierkörpers am Besten durch Aether extrahiren, worin alle Fette leicht löslich sind.

Bei den Pflanzen finden wir die Fette in grösster Menge in den Samen angehäuft, aus denen man sie leicht durch Auspressen, meist unter gleichzeitigem Erhitzen gewinnt. Das Olivenöl ist in dem den Samen umgebenden Fleische der Oliven enthalten, aus dem es ebenfalls durch Auspressen abgesondert wird. Nur selten finden sich Fette in den Wurzeln der Pflanzen.

Die aus den Samen gewonnenen fetten Oele enthalten, besonders wenn die Samen sehr stark gepresst waren, noch fremdartige Stoffe, namentlich Eiweiss und Schleim beigemengt. Diese Beimengungen sind vorzüglich bei denjenigen Oelen lästig, welche als Leuchtmaterial gebraucht werden, weil sie sich in dem Lampendocht absetzen und theils ein rasches Verkohlen desselben bewirken, theils auch das Aufsaugen des Oels erschweren. Man befreit sie davon leicht und ziemlich vollständig durch Schütteln mit ein bis zwei Procent Schwefelsäure, welche das Eiweiss und den Schleim coagulirt und mit zu Boden reisst. Das davon abgehobene Oel wird hernach mit Wasser, am Besten mit Kalkwasser, tüchtig durchgeschüttelt, um die noch beigemengte Schwefelsäure vollends zu entfernen. Eine grössere Menge von Schwefelsäure ist zu vermeiden, da diese auf das Oel selbst zersetzend einwirken würde. Ein so gereinigtes (geläutertes) Oel ist klarer und auch dünnflüssiger, wie vor dem Läuterungsprocess.

Die Fette sind ihren Hauptbestandtheilen nach geruch- und geschmacklos. Besitzen sie Geruch und Geschmack, so rührt dies daher, dass sie kleine Beimengungen entweder von Lipyloxydverbindungen mit flüchtigen Säuren, oder von einem ätherischen Oele, oder von anderen nicht gekannten Substanzen enthalten. Sie bewirken beim Reiben zwischen den Fingern ein eigenthümliches schlüpfriges Gefühl, sind sämmtlich in Wasser unlöslich, dagegen in Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff, Aceton und besonders auch im Benzol oder überhaupt in den Gemengtheilen des flüssigen flüchtigen Steinkohlentheeröls leicht löslich. In Alkohol sind sie (mit Ausnahme des Ricinusöls) nur sehr wenig löslich. Alle natürlichen Fette sind leichter als Wasser. Sie erzeugen auf Papier oder Zeugen, überhaupt auf porösen Gegenständen Fettflecke, die durch Erhitzen nicht entfernt werden können, aber leicht durch Betupfen oder Auslaugen mit Benzol (Fleckwasser), wie auch durch Einreiben der betreffenden Stellen mit angefeuchtetem Thon sich ausziehen lassen.

Die flüssigen Fette lösen Schwefel und Phosphor, besonders in der Wärme auf, und scheiden davon einen Theil beim Erkalten oft krystallinisch wieder aus. In höherer Temperatur bewirkt der Schwefel eine chemische Zersetzung. Beim Schütteln mit einer wässerigen, nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali bilden sie eine Emulsion, ohne jedoch eine weitere Zersetzung zu erleiden. Durch Kochen mit den Alkalien, auch beim Erhitzen mit Aetzkalk oder Bleioxyd werden sie verseift. — Keins der natürlichen Fette lässt sich bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt destilliren.

Beim Stehen an der Luft nehmen die Fette, und besonders die fetten Oele, oft in sehr beträchtlicher Menge und desto rascher Sauerstoff auf, je grösser die Oberfläche ist, die sie der Luft darbieten. Die in Folge dieser chemischen Vereinigung frei werdende Wärme kann bei schlechten Wärmeleitern, z. B. Wolle und Baumwolle, wenn sie mit Oel getränkt, in grösseren Massen aufbewahrt werden, einen solchen Grad erreichen,

dass Entflammung erfolgt, wodurch in der That nicht selten Feuersbrünste entstanden sind. Gewöhnlich werden die Oele an der Luft dicklich und schmierig, erhalten dann einen unangenehmen ranzigen Geruch, schmecken kratzend und reagiren sauer. Das Ranzig- und Sauerwerden der Oele beim Stehen an der Luft rührt indessen nicht bloss von einer Oxydation her, sondern ist zum Theil auch Folge einer partiellen Zersetzung der Fette durch die Luftfeuchtigkeit, der besonders die flüchtige fette Säuren enthaltenden Lipylverbindungen ausgesetzt sind (vergl. Bd. I. S. 822).

Einige fette Oele, die man als trocknende Oele bezeichnet, z. B. Leinöl, Nussöl u. a. m., haben die Eigenschaft, an der Luft sich durch Sauerstoffaufnahme mit einer Haut zu überziehen, und in dünnen Lagen allmälig zu einer durchsichtigen, gelblichen, festen Schicht zu erstarren. Sie finden in Folge dieser Eigenschaft zur Bereitung von Oelfarben und von Firnissen ausgedehnte technische Anwendung. Die in den trocknenden Oelen enthaltene flüssige fette Säure scheint eine andere zu sein wie die gewöhnliche Oelsäure der nicht trocknenden Oele, doch ist ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Es möge hier noch eine kurze Beschreibung der wichtigsten und bekannteren natürlichen Fette Platz finden [1]).

Rindstalg, Unschlitt, wird durch Ausschmelzen des in der Bauchhöhle des Rindviehs vorhandenen Fettes erhalten. Es besteht vorherrschend aus Stearin und Palmitin, und enthält ausserdem noch Oleïn, welches sich durch starkes Auspressen bei 30° C. grösstentheils entfernen lässt. — Es schmilzt bei 37° C., besitzt einen schwachen Geruch, löst sich in dem 40fachen Gewicht siedenden starken Alkohols, und wird an der Luft ranzig. Man bereitet daraus Seifen, Talglichter und Stearinkerzen.

Hammelstalg ist dem Rindstalg sehr ähnlich, nur etwas weisser und noch reicher an Stearin, hat nahezu denselben Schmelzpunkt und besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der von Lipyloxydverbindungen flüchtiger fetter Säuren herrührt.

Schweineschmalz ist weiss oder schwach gelblich gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur weich, schmilzt zwischen 26° und 31° C., enthält mehr Oleïn, als die beiden vorhergehenden Fette, und nach Chevreul auch capronsaures Lipyloxyd, löst sich in 36 Theilen starken siedenden Alkohol. An der Luft wird es bald gelb und ranzig.

Das Schweinefett ist je nach den Körpertheilen, denen es entnommen ist, bald mehr bald weniger leicht schmelzbar. Die äussere Fetthülle des Schweins, welche den ganzen Körper, besonders den Rücken und die Seiten umgiebt, ist viel leichter schmelzbar, als das im Innern des Körpers längs den Rippen abgelagerte Fett. Letzteres oder das Lendenfett ist besonders zu pharmaceutischem Gebrauche geeignet. Man hat ferner beobachtet, dass das Fett der im Januar und Februar ge-

[1]) Vergl. Handwörterbuch der Chemie Bd. 3, S. 91 ff. Art. Fette.

schlachteten Schweine eine grössere Consistenz hat, als in den heissen Monaten des Jahres.

Das Schweineschmalz findet vorzugsweise Anwendung in den Haushaltungen, sowie zur Bereitung von Salben, Pflastern u. s. w.

Menschenfett gehört zu den weicheren Fettarten, ist im Allgemeinen dem Schweineschmalz sehr ähnlich, und wie dieses je nach den Stellen des Körpers, denen es entnommen ist, von verschiedener Beschaffenheit. Das Nierenfett schmilzt bei etwa 25° C.; das Fett aus dem Zellgewebe der Waden ist noch bei 15° C. flüssig.

Gänsefett, -schmalz ist farblos, schmeckt und riecht angenehm eigenthümlich, schmilzt bei gegen 27° C., und erstarrt wieder zu einer körnigen Masse von butterartiger Consistenz. Es enthält neben Stearin und Palmitin ziemlich viel Oleïn, und kann zur Gewinnung von Oelsäure benutzt werden. Ausserdem sind Buttersäure und Capronsäure daraus abgeschieden.

Kuhbutter. Man erhält sie aus dem nach längerem Stehen auf der Kuhmilch sich absetzenden Rahm durch anhaltendes Schütteln (Buttern), wodurch sich die Fettkügelchen vom Caseïn trennen und nach und nach zu festen Massen von Butterconsistenz vereinigen. Die gewöhnliche Butter enthält immer noch etwas Buttermilch eingeschlossen. Man befreit sie davon durch Schmelzen in einem cylinderischen schmalen und hohen Gefäss bei 60° C., Abheben des oben sich ansammelnden Fettes, Filtration und wiederholtes Waschen mit Wasser von 40° C. Auf ähnliche Weise lässt sich auch aus der Milch anderer Säugethiere Butter bereiten, deren Geschmack meist eben so verschieden ist, wie die Milcharten, aus denen sie hervorgeht.

Die Kuhbutter schmilzt bei gegen 30° C., doch ist ihre Consistenz sehr wechselnd, da sie sehr verschiedene Mengen von Oleïn enthalten kann. In der Butter kommen ausser Stearin, Palmitin und Oleïn auch noch Lipyloxydverbindungen verschiedener flüchtiger fetter Säuren, namentlich der Buttersäure vor, welche beim Stehen an der Luft durch die Feuchtigkeit derselben eine allmälige Zersetzung erfahren in Glycerin und Buttersäure u. s. w.; dies ist die Ursache des Ranzig- und Sauerwerdens der alten Butter.

Ein Gehalt der Butter an Kochsalz verlangsamt jene Zersetzung und conservirt die Butter. Ranzige Butter kann durch Waschen mit Soda und hernach mit Wasser von den beigemengten Säuren befreit und bis zu einem gewissen Grade wieder wohlschmeckend gemacht werden.

Wallrath, *Spermaceti*, gehört zu den wenigen Fetten, die kein Lipyloxyd enthalten. Er ist ein Gemenge der Verbindungen von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure mit Cetyloxyd und anderen homologen basischen Oxyden, deren Alkohole noch nicht rein dargestellt sind. Diese Substanz findet sich in der Kopfhöhle mehrerer Wallfischarten in einem flüssigen Fett, dem Wallrathöl, aufgelöst, und scheidet sich daraus nach dem Tode des Thieres beim Erkalten krystal-

linisch aus. Die fest gewordene Masse wird ausgepresst, durch Behandlung mit einer verdünnten Kalilauge von adhärirendem Oel weiter getrennt, dann mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich in kochendem Wasser geschmolzen. Der Wallrath kommt so in den Handel als weisser, halbdurchsichtiger, spröder Kuchen mit blätterig krystallinischem Bruch. Er schmilzt bei 44° C., ist nur wenig selbst in kochendem Alkohol, sehr leicht in heissem Aether löslich. Durch Auskochen des käuflichen Wallraths mit Alkohol lässt sich daraus noch eine kleine Menge beigemischten Oels entfernen und sein Schmelzpunkt beträgt dann gegen 49° C. So gereinigter Wallrath führt den Namen Cetin.

Der Wallrath ist durch wässerige Kalilauge sehr schwer, sehr leicht aber durch alkoholische Kalilauge zu verseifen. Vom Docht aufgesogen, brennt er mit sehr reiner, weisser Flamme, wie Wachs, und wird auch zu Kerzen benutzt.

Palmöl, Palmbutter kommt von den afrikanischen Küsten in grossen Mengen zu uns, und ist wegen seiner ausgedehnten Anwendung, namentlich zur Seifenbereitung ein wichtiger Handelsartikel. Es wird aus der Frucht von *Cocus butyracea*, oder, wie andere Botaniker meinen, von *Avoira Elais* erhalten, und zwar ist es die den Kern umgebende Fleischhülle der Frucht, welche das Oel liefert. Dasselbe sammelt sich beim Erhitzen der zerstossenen Früchte mit Wasser auf demselben an. Frisch bereitet hat es Butterconsistenz, eine röthlich-gelbe Farbe und einen starken, aber angenehm aromatischen, an den der Veilchenwurzel erinnernden Geruch. Es besteht vorzugsweise aus Palmitin mit Oleïn gemengt. Das im Handel vorkommende Palmöl enthält freie Palmitinsäure in Folge einer verhältnissmässig raschen Zersetzung, welche es an der Luft erleidet. Der Schmelzpunkt eines solchen käuflichen, ranzigen Palmöls ist sehr variirend und um so höher, je älter das Oel, d. h. je reicher an freier Palmitinsäure es ist. Pohl fand die Schmelzpunkte verschiedener Sorten von 25° bis 35° C. variirend. Es sind sogar noch höhere Schmelzpunkte beobachtet.

Da das Palmöl hauptsächlich zur Seifenbereitung dient, und der gelbrothe Farbstoff desselben mit in die Seife übergeht, diese auch einen starken Geruch besitzt, so wird es zuvor gebleicht. Unter den zahlreichen zu diesem Zweck benutzten Methoden ist die einfachste die, dass man es unter Zutritt der Luft stark erhitzt, oder über langsam erhitzte, schwach geneigte Eisenplatten fliessen lässt. Das entfärbte Palmöl giebt eine weisse, schwach gefärbte Seife.

Galambutter, von *Bassia butyracea*, einem zur Familie der Sapotoceen gehörenden Baume abstammend, hat mit dem Palmöl grosse Aehnlichkeit und wird zuweilen damit verwechselt, doch besitzt es eine röthere Farbe, schmilzt bei gegen 21° C. Geruch und Geschmack erinnern an Cacao.

Chinesisches Pflanzentalg ist ein aus China importirtes Pflan-

zenfett, welches dort aus den Früchten von *Stillingia sebifera* durch Auspressen und nachheriges Schmelzen mit heissem Wasser gewonnen wird. Die im Handel vorkommenden, mit einem Chinesischen Stempel versehenen, cylindrischen Blöcke erscheinen, frisch durchschnitten, auf der Schnittfläche weiss, nach längerem Stehen an der Luft gelblich braun. Es besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, hat 0.818 specif. Gewicht, schmilzt bei 37° C., ist leicht in Aether, wenig in kaltem Alkohol löslich und besteht wie das Palmöl hauptsächlich aus Palmitin und Oleïn.

Japanisches Wachs, ist ein angeblich aus Japan über Amerika kommendes, von *Rhus succedania L.* aus der Familie der Anacardineen stammendes Pflanzenfett, dem man wahrscheinlich wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Bienenwachs jenen Namen beigelegt hat. Nach Anderen stammt es aus Amerika, wofür besonders auch der äusserst billige Preis desselben spricht. Es kommt im Handel gewöhnlich in ziemlich grossen runden, etwa einen Zoll dicken, auf der einen Seite gewölbten und mit kleinen Furchen versehenen Scheiben vor, die sich beim Liegen an der Luft mit einer dünnen, weissen, leicht abwischbaren Schicht überziehen. Es ist etwas weicher und brüchiger als gebleichtes Bienenwachs, dem es sonst im Aeusseren sehr ähnelt, auch fühlt es sich fettiger an, und hat einen eigenthümlichen, mehr talgartigen Geruch. Es ist zäh und biegsam.

Es besteht hauptsächlich aus palmitinsaurem Lipyloxyd, löst sich leicht und vollständig in heissem absolutem Alkohol und Aether, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Es schmilzt bei gegen 42° C.

Muscatbutter ist das durch Auspressen der Nüsse von *Myristica moschata* erhaltene Fett. Sie ist ein Gemenge eines festen farblosen Fettes und eines gelben flüssigen Oeles, mit etwas ätherischem Oele gemengt.

Kalter Alkohol zieht daraus die letzteren Gemengtheile aus, und hinterlässt ein festes Fett, welches der Hauptsache nach aus Myristin (s. Bd. I, S. 946) besteht. Sie kommt im Handel in viereckigen pfundschweren Tafeln vor, ist ziemlich hart, brüchig, riecht und schmeckt nach ätherischem Muscatnussöl. Die Stücke sind von aussen braun, inwendig gelb marmorirt. Sie löst sich in dem vierfachen Gewichte kochenden Alkohols vollständig auf, welche Eigenschaft man benutzt, um Verfälschung der Muscatbutter mit gewöhnlichem Talg zu endecken, welches in siedendem Alkohol nur wenig löslich ist. — Sie findet Anwendung in der Medicin.

Cocostalg, Cocosnussbutter, Cocosnussöl ist ein weisses oder gelblich weisses, eigenthümlich riechendes Fett von Schmalzconsistenz, wird durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten. Es schmilzt bei 14° bis 20° C., wird leicht ranzig, röthet Lackmus. Es ist ein Gemenge von einem flüssigen und einem festen Fette. Ueber die darin enthaltenen fetten Säuren vergl. Bd. I, S. 933 und 937.

Cacaobutter wird aus den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) durch Auspressen zwischen erhitzten Eisenplatten gewonnen. Mehrere Male mit heissem Wasser geschüttelt, ist sie gelblich weiss, hat einen milden angenehmen Geschmack und Geruch, welcher letztere von einer fremdartigen öligen Substanz herrührt, die man ihr leicht durch Digeriren mit kaltem Alkohol entziehen kann. Sie schmilzt bei 30° C., und ist von den meisten anderen Fetten durch die Eigenschaft ausgezeichnet, an der Luft sich jahrelang unverändert, ohne ranzig zu werden, zu erhalten.

Lorbeeröl, Lorbeerbutter, wird durch Auspressen und Auskochen der frischen reifen Früchte von *Laurus nobilis* mit Wasser als grünes, stark nach den Früchten riechendes Fett erhalten, von körniger Schmalzconsistenz. Durch Behandlung mit kaltem Alkohol lässt sich ihm das riechende flüchtige Oel und die grüne Farbe entziehen, und es bleibt dann ein talgiges farbloses Fett zurück, welches hauptsächlich aus laurinsaurem Lipyloxyd (Laurostearin) besteht (vergl. Bd. I, S. 933). — Es findet Anwendung in der Medicin, und wird zuweilen nachgemacht, indem man gewöhnliche Butter mit Lorbeeren schmilzt, und mit einem anderen Fette mengt, welches durch Kochen mit den frischen Nadeln des Sadebaums oder anderen grünen Pflanzen grün gefärbt ist, ausserdem noch einige Tropfen Melissen- oder Wacholderöl zusetzt. Ein solches gefälschtes Oel ist nicht körnig und verliert beim Vermischen mit dem sechsfachen Gewicht kalten starken Alkohols nur wenig an Gewicht.

Fischöl, Fischthran. Das unter diesem Namen in dem Handel vorkommende bräunliche Oel mit unangenehmem Fischgeruch wird durch Ausschmelzen aus dem Fette verschiedener Seethiere, der Wallfische, Seehunde, Robben, auch von den Häringen gewonnen. Es besteht hauptsächlich aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Lipyloxyd. Seinen Geruch verdankt es wahrscheinlich dem Gehalt an Verbindungen des Lipyloxyds mit Valeriansäure und anderen fetten flüchtigen Säuren. — Es wird zur Bereitung der grünen und schwarzen Seife, als Schmiermittel für Leder, in der Loh- und Weissgerberei, als Leuchtmaterial und zu verschiedenen anderen Zwecken benutzt.

Leberthran (*Oleum Jecoris Aselli*). Dieses bekannte Arzneimittel ist ein fettes durchsichtiges Oel von gelber oder tief gelber Farbe und deutlichem Fischgeruch, es wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten, besonders vom Dorsch, Sey und Haifisch gewonnen. Die frisch ausgeschnittenen Lebern werden in Fässer geworfen, und lassen, so zusammengeschichtet, einen grossen Theil ihres Oeles von selbst ausfliessen. Dasselbe wird abgeschäumt und in Tonnen abgegossen. Es kommt so unter dem Namen blanker Thran in den Handel. Das in den Lebern zurückbleibende Fett wird hernach noch ausgeschmolzen, und liefert den ordinären braunen Thran. Man unterscheidet im Handel folgende Sorten Leberthran: 1) *Oleum Jecoris Aselli fuscum*, besitzt eine dunkelbraune Farbe, ist im durchfallenden Lichte grünlich, in dünnen Schichten durch-

sichtig; sein Geruch ist eigenthümlich unangenehm und empyreumatisch, sein Geschmack bitter, den Rachen stark reizend. Kalter Alkohol löst davon 5 bis 6 Procent, siedender 6 bis 7 Procente. 2) *Oleum Jecoris Aselli subfuscum*, ist dem Malagawein ähnlich gefärbt, hat einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch, einen fischähnlichen, bittern, den Rachen reizenden Geschmack, reagirt schwach sauer. Kalter Alkohol löst davon 2 bis 3 Procent, siedender 6 bis 7 Procent. 3) *Oleum Jecoris Aseli flavum*, hat eine goldgelbe Farbe, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, fischähnlichen, nicht bitteren Geschmack; reagirt schwach sauer. Hundert Theile kalter Alkohol lösen davon 2 bis 3 Theile, 100 Theile siedender Alkohol 3 bis 4 Theile.

Die verschiedenen Sorten Leberthran enthalten sämmtlich Spuren (etwa $^3/_{10000}$) von Jod in noch unbekannter Verbindungsweise, dem man einen Theil seiner medicinischen Wirkung zuschreibt. Im Uebrigen sind die Bestandtheile desselben die nämlichen, wie die des gemeinen Fischthranes.

Delphinfett, wird durch Behandlung des zerschnittenen Bauchfettes vom Delphin mit warmem Wasser gewonnen, auf dem es sich dann als blassgelbes Oel ansammelt. Es enthält neben ölsaurem, stearinsaurem und margarinsaurem Lipyloxyd noch valeriansaures Lipyloxyd, ausserdem auch noch Wallrath aufgelöst, wovon es beim Abkühlen unter 5° C. einen Theil krystallinisch ausscheidet. Längere Zeit der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, färbt es sich zu Anfang etwas dunkler, wird aber später ganz farblos; gleichzeitig nimmt es eine saure Reaction an. Es löst sich in 5 Thln. kochendem Alkohol von 0,821 specif. Gewicht.

Olivenöl, Baumöl, wird je nach der Behandlung und Güte des Materials aus den reifen, oder fast reifen Oliven gewonnen, deren die Kerne umhüllendes Fleisch ausserordentlich reich daran ist. Es ist ein gelbes, klares, geruch- und geschmackloses Oel, welches an der Luft ranzig wird, jedoch ohne zähe zu werden. Schlechtere Sorten sind grünlich, haben einen etwas scharfen Geschmack und etwas ranzigen Geruch. Es wird in der Kälte zu einer weichen körnigen Masse, und setzt unter 0° C. krystallinisches Stearin ab; es besteht hauptsächlich aus ölsaurem, stearinsaurem und palmitinsaurem Lipyloxyd.

Die reinste Sorte ist das sogenannte Jungfernöl, es wird durch gelindes Pressen der Oliven gewonnen. Durch stärkeres Pressen in der Wärme erhält man ein Product geringerer Qualität, das gewöhnliche Baumöl. Das zuletzt durch Auskochen des Presskuchens mit Wasser gewonnene Oel ist grünlich und nur noch zur Seifenbereitung tauglich.

Das Olivenöl findet die ausgedehnteste Benutzung, die feineren Sorten als Tafel- oder Salatöl, wie überhaupt in den Haushaltungen bei Zubereitung der Speisen, die geringeren und schlechten Sorten zu verschiedenen technischen Zwecken, namentlich zur Fabrikation der Marseiller Seife, zum Färben der krapprothen Zeuge etc.

Seines hohen Preises wegen wird das feine Olivenöl häufig mit wohlfeileren Oelen verfälscht, deren Gegenwart sich zum Theil durch den Geruch erkennen lässt. Beigemischtes Mohnöl ist, so viele Methoden zur Nachweisung dieser Verfälschung auch vorgeschlagen sind, mit Sicherheit nicht zu entdecken, wenn die Menge desselben nicht zu beträchtlich ist.

Mandelöl wird durch kaltes Pressen der süssen und bittern Mandeln gewonnen, ist hellgelb, dünnflüssig, hat 0,917 specif. Gewicht, besitzt im frischen Zustande wenig Geruch und einen sehr milden Geschmack. Es wird beim Stehen an der Luft leicht ranzig und verliert seine Farbe. Es besteht hauptsächlich aus ölsaurem Lipyloxyd, mit wenig Stearin und Palmitin gemengt. Es löst sich in dem sechsfachen Gewicht siedenden und dem 25fachen Gewicht kalten Alkohols.

Buchöl wird aus den Früchten von *Fagus silvatica*, den Bucheckern, durch kaltes Pressen gewonnen; ist dickflüssig, gelb, geruchlos, von mildem Geschmack, erstarrt bei — 17° C.

Rapsöl wird aus dem Samen von *Brassica campestris var. oleifera* durch Pressen gewonnen. Es ist ein helles dünnflüssiges Oel von 0,913 specif. Gewicht, dient hauptsächlich als Brennöl und kann ohne weitere Reinigung in Lampen gebrannt werden. Das Rüböl, dem vorigen sehr ähnlich, und ebenfalls als Brennöl benutzt, stammt von *Brassica rapa* und *napus*. Es hat einen starken unangenehmen Geruch, und enthält fremdartige schleimige Materien beigemengt, von denen man es vor der Benutzung als Brennöl durch Schütteln mit 1 bis 2 Procent concentrirter Schwefelsäure befreit (läutert). Die damit bereitete Seife besitzt den unangenehmen Geruch des Oels.

Senföl, nicht zu verwechseln mit dem ätherischen Senföl, ist das aus dem Samen des schwarzen und besonders des weissen Senfs ausgepresste fette Oel. Es ist bernsteingelb, ziemlich dickflüssig, von mildem Geschmack und schwachem Geruch.

Erdnussöl stammt von den Früchten der *Arachis hypogaea*, die davon gegen 50 Procent enthalten. Es ist wenig gefärbt, von angenehmem Geschmack und kann deshalb in vielen Fällen, namentlich auch als Genussmittel das Olivenöl ersetzen, doch wird es leichter ranzig als dieses. Bei + 3° C. scheidet sich daraus ein festes Fett, palmitinsaures und arachinsaures Lipyloxyd ab, bei — 7° C. erstarrt es vollständig. Es besteht hauptsächlich aus den Lipylverbindungen der S. 17 beschriebenen Hypogäasäure, ferner der Arachinsäure (s. Bd. I. S. 977) und Palmitinsäure.

Behenöl stammt von einem auf den westindischen Inseln wachsenden Baume (*Moringa oleifrea Lam.*), aus dessen Früchten es durch Auspressen gewonnen wird. Es ist weiss oder schwach gelblich, geruchlos, in der Sommerwärme flüssig, bei Winterkälte fest und wird erst nach

langer Zeit ranzig. Es lässt sich wie das Olivenöl benutzen. Ueber die darin enthaltene, Behensäure genannte Säure s. Bd. I. S. 950 und 982.

Trocknende Oele.

Leinöl wird durch Auspressen des Leinsamens (von *Linum usitatissimum*) gewonnen, welches 20 bis 22 Procent davon enthält. Es besitzt eine schön gelbe Farbe, faden schwachen Geschmack, ist ziemlich dickflüssig, und wird erst bei — 18° C. dicklich. Es hat 0,835 specif. Gewicht, löst sich in etwas mehr als dem anderthalbfachen Gewicht Aether, in dem 40fachen Gewicht kalten und der fünffachen Menge siedenden absoluten Alkohols. Sehr altes Leinöl löst sich viel leichter in Alkohol.

Es besteht aus einem Gemenge der Lipyloxydverbindungen von Stearinsäure, Palmitinsäure und Leinölsäure. Letztere Säure, welche es in hauptsächlicher Menge enthält, ist verschieden von der Oelsäure der nicht trocknenden Säuren, wie man schon daraus erkennt, dass sie durch salpetrige Säure nicht in Elaïdinsäure noch überhaupt in eine feste fette Säure umgewandelt wird. Ihre Zusammensetzung und chemische Natur ist übrigens noch nicht genau studirt. Neuerdings von Schüler[1]) angestellte Versuche haben zwar ergeben, dass sie nach der Formel: $C_{32}H_{28}O_4$ zusammengesetzt ist, und sich demnach von der Palmitinsäure: $C_{32}H_{32}O_4$, durch den Mindergehalt von 4 Atomen Wasserstoff unterscheiden würde, aber es ist kein Salz derselben untersucht, und deshalb noch ungewiss, ob jene Formel auch das Atomgewicht der Säure ausdrückt.

Das Leinöl besitzt die Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoff aufzunehmen, und damit allmälig zu einer zähen Masse zu erhärten, welche, wenn das Leinöl in dünner Schicht aufgetragen war, den Gegenstand als glänzender, zuletzt fester Firniss bekleidet. Auf dieser Eigenschaft beruht die ausgedehnte Anwendung des Leinöls zur Firnissbereitung. Die Sauerstoffabsorption und das dadurch bewirkte Trocknen des Leinöls erfolgt desto rascher, je reiner und von fremdartigen Materien freier dasselbe ist, welche das frisch bereitete Oel stets beigemengt enthält, und welche, wie es scheint, die kleinsten Theilchen des Oeles vor der Berührung mit Sauerstoff schützen. Das frische Oel enthält namentlich Pflanzenschleim und Eiweiss suspendirt, die sich bei längerem Stehen grösstentheils absetzen. Was davon noch zurückbleibt, wird durch anhaltende Berührung mit der Luft nach und nach zerstört, und dann erst geht die bis dahin gehemmte Oxydation des Leinöls mit grosser Schnelligkeit von Statten. Die verschiedenen Methoden, das Leinöl zur Firnissbereitung geeignet zu machen, es in den Zustand zu versetzen, wo es an der Luft rasch fest wird, bezwecken zunächst die Entfernung jener fremden, die Oxydirung hindernden Beimengungen. Man erreicht dies theils durch ra-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 101, S. 252.

sches und anhaltendes Erhitzen für sich oder nach Zusatz von kleinen Mengen Bleioxyd (grössere Mengen Bleioxyd würden Verseifung bewirken), theils auch durch wiederholtes Schütteln des Leinöls mit etwas fein gepulverter Bleiglätte und einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig). In letzterem Falle hat man, wenn nach längerem Stehen die leichtere Oelschicht klar geworden ist, einen sehr hellen und zu verschiedenen Zwecken sehr geeigneten Firniss, der jedoch weniger rasch eintrocknet als der durch Erhitzen gewonnene. In der unteren Flüssigkeitsschicht, hauptsächlich eine wässerige Lösung von Bleizucker, befindet sich ein weisser Schlamm suspendirt, der Bleioxyd und die aus dem Oel abgeschiedenen fremdartigen Materien enthält.

Leinöl, mit Kreide gemischt, giebt den an der Luft allmälig erhärtenden Glaserkitt.

Salpetersäure, mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt, und mit dem halben Gewicht Leinöl erwärmt, wirkt lebhaft darauf ein, und oxydirt es unter Entwickelung von salpetriger Säure und Kohlensäure hauptsächlich zu Oxalsäure und Korksäure.

Mohnöl wird aus *Papaver somniferum* durch kaltes oder warmes Auspressen erhalten. Es ist wenig gefärbt, geruchlos, mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, ist in 25 Thln. kaltem und 6 Thln. heissem Alkohol löslich. Dient als Speiseöl.

Nussöl, Wallnussöl, dient ebenfalls als Speiseöl, wird durch Auspressen der Nüsse von *Juglans regia*, die davon 5 Procent enthalten, gewonnen. Es hat im frischen Zustande eine grünlich gelbe Farbe, wird später hellgelb. Sein Geruch und Geschmack sind mild, doch wird es bald unangenehm ranzig riechend und schmeckend, und lässt sich daher nicht sehr lange als Speiseöl aufbewahren. Es trocknet leichter als Leinöl und ist auch heller von Farbe, wesshalb man es in der Malerei anwendet.

Hanföl wird aus dem Samen von *Cannabis sativa* gewonnen, ist frisch grünlich gelb, wird allmälig gelb. Es hat einen unangenehmen Geruch, aber milden Geschmack, löst sich in kochendem Alkohol in allen Verhältnissen auf; von kaltem Alkohol bedarf es 30 Theile zur Lösung. Es wird zur Bereitung von Schmierseife, auch zum Brennen auf Lampen gebraucht. Gekocht liefert es einen guten Firniss.

Crotonöl wird theils durch Auspressen des Samens von *Croton Tiglium* zwischen heissen Eisenplatten, theils durch Auskochen des Rückstandes mit Alkohol gewonnen. Es ist honiggelb, von der Consistenz des Baumöls, riecht wie Jalappenharz, schmeckt brennend und erregt im Halse Entzündung. Es wirkt im höchsten Grade purgirend; wenige Tropfen davon, innerlich genommen, oder auch nur in der Magengegend eingerieben, genügen, um in dieser Beziehung die kräftigsten Erfolge zu erzielen. Es enthält neben verschiedenen fetten Säuren noch eine flüchtige Säure, die Crotonsäure (s. S. 11), an Lipyloxyd gebunden.

Madiaöl stammt aus dem Samen von *Madia sativa* und wird daraus durch Auspressen als dickflüssiges, gelbes Oel von schwachem eigenthümlichen Geruch und mildem Geschmack gewonnen. Es absorbirt viel Sauerstoff und kann davon binnen wenigen Monaten sein 150faches Volumen aufnehmen, während dem es sich verdickt. Bei — 8° C. erstarrt es. Es wird zum Brennen auf Lampen, wie auch zur Bereitung eines guten und wenig gefärbten Firnisses gebraucht.

Ricinusöl[1]) wird durch kaltes Auspressen aus dem Samen von *Ricinus communis* (einer der Familie der *Euphorbiaceen* angehörenden Pflanze, die in Afrika, Indien und einzelnen Theilen Amerikas wächst) gewonnen, oder auch durch Auskochen des zuvor schwach gerösteten und darauf zerstossenen Samens, welcher gegen 60 Procent davon enthält; das dabei obenauf sich abscheidende Oel wird abgehoben, durch Erwärmen von Wasser befreit und filtrirt. Es ist farblos oder schwach gelb, dickflüssig, hat 0,960 specif. Gewicht, erstarrt in der Kälte langsam. Frisch ist es geruchlos und hat einen milden Geschmack; an der Luft wird es aber bald ranzig, schmeckt dann scharf und anhaltend kratzend. — Es ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Das Ricinusöl findet besonders als Purgirmittel Anwendung. Es enthält eine eigenthümliche Säure, die Ricinusölsäure (s. S. 32), welche den Hauptbestandtheil ausmacht, ausserdem noch Stearinsäure und Palmitinsäure, sämmtlich an Lipyloxyd gebunden.

Es absorbirt aus der Luft Sauerstoff, wird ranzig und trocknet in dünnen Lagen zu einem firnissartigen Ueberzug ein.

Bei raschem, starken Erhitzen zerlegt es sich in gasförmige und verschiedene flüssige Producte. Zu einem bestimmten Zeitpunkt verdickt sich die Masse, bläht sich stark auf, und erfüllt den Bauch der Retorte mit einer gelben geruch- und geschmacklosen, schwammig-elastischen Masse, die sich an der Luft unverändert erhält, weder in Alkohol noch in Aether löslich ist, und nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol, die ihr Acroleïn und Spuren adhärirenden Oels entziehen, zerreiblich wird. Die so gereinigte schwammige Masse hat nach Bouis die Zusammensetzung: $C_{36}H_{32}O_6$. Sie löst sich in Kali und Ammoniak auf, und giebt mit den übrigen Basen unlösliche einbasische Salze. Das Barytsalz hat Bouis nach der Formel: $BaO . C_{36}H_{31}O_5$ zusammengesetzt gefunden. Diese Substanz unterscheidet sich demnach von der Ricinusölsäure durch den Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff. Das beim Erhitzen übergehende flüssige Destillat ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe, fetter Säuren, Acroleïn und Oenanthylsäure-Aldehyd.

Nach Bouis kann die Bildung der schwammigen Materie vermieden, und die Destillation zu Ende gebracht werden, wenn man von vorn herein nicht zu stark erhitzt, auch wenn man dem Oel Sand beimengt.

Das Verhalten des Ricinusöls gegen salpetrige Säure ist bereits

[1]) Bouis, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 44, S. 77 etc.

S. 36 besprochen. — Wird dasselbe mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, was der heftigen Reaction und des Aufschäumens wegen in einem sehr geräumigen Gefässe geschehen muss, so verdickt sich die Substanz unter reichlicher Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen, wird roth und schwerer als die Säure. Bei rascher Destillation geht eine Flüssigkeit über, welche Blausäure und viel Oenanthylsäure enthält, die in Oeltropfen obenauf schwimmt, im Rückstande bleibt weisse Korksäure. Bei langsamer Destillation ist die Menge der übergehenden Blausäure viel beträchtlicher, und in der Retorte setzen sich, ehe das Oel in Korksäure verwandelt ist, harte in Wasser und Alkohol wenig lösliche, Farrenkraut ähnliche Krystalle ab, die beim Erhitzen sich aufblähen, saure Dämpfe ausgeben und sich verflüchtigen. Diese Substanz ist eine nitrirte Säure und hat nach Bouis die Zusammensetzung: $C_{14}H_{17}(NO_4)_3O_{20}$. Ihr Barytsalz ist in vielem Wasser löslich; die Silberverbindung zerlegt sich beim Erhitzen unter Explosion.

Eine Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt das Ricinusöl unter Bildung von Oenanthylsäure und, wie es scheint, Valeral.

Ammoniak erzeugt mit dem Ricinusöl Ricinamid, das Amid der Ricinusölsäure: $C_{36}H_{33}O_4, H_2N$.

Bienenwachs. Das durch Ausschmelzen der ausgelaufenen Honigzellen gewonnene Wachs hat eine gelbe Farbe und einen eigenthümlichen Geruch. Es ist hart, bei Sonnenwärme knetbar, schwach klebend, von körnig splittrigem Bruch, schmilzt bei etwa 62° C. In dünnen Bändern der Luft und dem Lichte ausgesetzt, verliert es seinen Geruch und wird weiss. Dieses gebleichte Wachs hat 0,96 specif. Gewicht, ist in der Kälte spröde, und schmilzt erst bei ohngefähr 66° C.

Die Zusammensetzung des Bienenwachses ist verschieden von der fast aller anderen Fette. Es enthält nämlich kein Lipyloxyd, wie diese, sondern ist ein Gemenge von freier Cerotinsäure und palmitinsaurem Melyloxyd (s. Bd. I, S. 983), wovon die erstere sich durch kochenden starken Alkohol ausziehen lässt.

Eine sehr gewöhnliche Verfälschung des Wachses geschieht durch Stearinsäure. Letztere lässt sich indess durch Kochen mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron (die nur $1/_{50}$ an krystallisirtem kohlensaurem Natron enthält) leicht entdecken. Wachs wird nämlich von so verdünnter Sodalösung nicht angegriffen, die Stearinsäure aber aufgelöst. Die Flüssigkeit nimmt dadurch die Consistenz eines schlüpfrigen Leims an, der bei 33° C. zu einer Gallerte gesteht.

Chinesisches Wachs. Das diesen Namen führende, aus China in den Handel kommende Wachs ist weiss und sehr krystallinisch, dem Wallrath im Ansehen ähnlich, aber bedeutend härter, brüchiger und von mehr faseriger Structur. Es schmilzt bei ohngefähr 83° C., ist in Alko-

hol und Aether sehr wenig, in Benzol leicht löslich, und aus diesem wieder krystallisirt zu erhalten. Man hielt dasselbe früher für vegetabilischen Ursprungs; Brodie hat es indessen wahrscheinlich gemacht, dass es, wie das Bienenwachs, von einem Insekt secernirt wird. — Es besteht nicht wie die übrigen Fette aus einem Gemenge verschiedener Stoffe, sondern ist eine fast ganz reine chemische Verbindung, nämlich cerotinsaures Ceryloxyd (s. d. Bd. I, S. 984).

Aromatische Säuren.

Neben den fetten Säuren giebt es noch eine andere Reihe homologer Säuren, welche jenen durchaus gleich constituirt sind, und desshalb auch in ihren chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit ihnen haben. Sie unterscheiden sich von denselben, bezüglich ihrer Zusammensetzung, allein durch den relativ bedeutend grösseren Kohlenstoffgehalt. Sie enthalten nämlich bei gleicher Anzahl von Wasserstoffatomen je acht Atome Kohlenstoff mehr als jene. Einige derselben, besonders aber und im hohen Grade ihre Aldehyde besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch, welcher Eigenschaft sie den Namen „aromatische Säuren" verdanken.

Wie eben bemerkt, ist ihre chemische Constitution die nämliche, wie die der fetten Säuren. Sie deriviren von der zweibasischen Kohlensäure $[C_2O_2]\,O_2$, und enthalten an Stelle des einen der beiden extraradicalen Sauerstoffatome je ein organisches Alkoholradical, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel: $(C_{8+2n}\,H_{1+2n})$ ausgedrückt werden kann. Die beiden ersten Glieder dieser Reihe: $HO.(C_8H_1)[C_2O_2],O$ und $HO.(C_{10}H_3)[C_2O_2],O$ sind bislang noch nicht aufgefunden, und es gilt daher das dritte Glied derselben, die Benzoësäure: $HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2],O$ gegenwärtig noch als Anfangsglied. Die Zahl der primären aromatischen Säuren ist, verglichen mit den fetten Säuren, gering. Es sind davon nur erst folgende drei Säuren bekannt:

Benzoësäure	$HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2],O$
Toluylsäure	$HO.(C_{14}H_7)[C_2O_2],O$
Cuminsäure	$HO.(C_{18}H_{11})[C_2O_2],O$

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur feste krystallinische, in Wasser wenig lösliche Verbindungen, schmelzbar, flüchtig und bei ziemlich hoher Temperatur unverändert destillirbar. Sie besitzen ziemlich schwach saure Eigenschaften, etwa wie die fetten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt, und treiben wie diese die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Leichtigkeit aus. Ferner stimmen sie mit den fetten Säuren darin überein, dass sie beim Erhitzen ihrer Salze mit alkalischer Basis Acetone und bei gleichzeitiger Gegenwart von freiem Alkalihydrat flüchtige Kohlenwasserstoffe erzeugen, welche zu der Säure in der nämlichen Relation stehen, wie das eigentliche Aceton, resp. das Grubengas zur Essigsäure.

Es ist bis jetzt nicht gelungen (und insofern weichen sie von den fetten Säuren ab), durch Elektrolyse der concentrirten wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze die darin vorhandenen Alkoholradicale zu isoliren. Die Benzoësäure im benzoësauren Kali wird durch den elektrolytisch entbundenen Sauerstoff fast gar nicht verändert.

Die aromatischen Säuren gestatten im Allgemeinen viel leichter, als die fetten Säuren, einen directen Austausch einzelner Wasserstoffatome durch andere einfache Elemente wie auch durch zusammengesetzte Radicale. Namentlich von der Benzoësäure ist eine ausserordentlich grosse Anzahl solcher Substitutionsproducte bekannt.

Die aromatischen Säuren haben wie die fetten Säuren ihre Aldehyde und Alkohole. Von diesen ist indess das Aldehyd und der Alkohol der Toluylsäure noch aufzufinden. Die Alkohole der Benzoësäure und Cuminsäure sind die Bd. I, S. 481 und 493 beschriebenen Verbindungen, das Tolyloxydhydrat und Cymyloxydhydrat.

Die in der Benzoësäure und Toluylsäure enthaltenen Radicale: $C_{12}H_5$ und $C_{14}H_7$ haben die nämliche Zusammensetzung, ersteres wie das Radical der Phenylverbindungen, letzteres wie das Kresyl (s. Bd. I, S. 477) und das isomere Tolyl (s. Bd. I, S. 480). Das in der Toluylsäure vorhandene Radical: $C_{14}H_7$ ist identisch mit dem Tolyl des Tolyloxydhydrats, aber nicht mit dem Kresyl. Welche Umstände die so auffallende Verschiedenheit der Verbindung dieser beiden letzten Radicale, z. B. des Tolyloxydhydrats und Kresyloxydhydrats verursachen, lässt sich zur Zeit nicht mit Bestimmtheit sagen. Jedenfalls enthalten die beiden Radicale verschiedene Atomgruppen als nähere Bestandtheile.

Unter Beziehung auf die Bd. I, S. 567 ff. entwickelten theoretischen Ansichten spreche ich hier vermuthungsweise die Hypothese aus, dass, während das Tolyl als wahres einatomiges Alkoholradical nach der Formel: $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)'\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$ zusammengesetzt zu betrachten ist, in dem ebenfalls einatomigen Kresyl die Elemente etwa so geordnet sind, wie die nachfolgenden Formeln: $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)''\\H\end{matrix}\right\}C_2$ oder $(C_{12}H_7)'''C_2$ ausdrücken. — Wenn man sich vergegenwärtigt, dass jenes Tolyl, wie alle wirkliche Alkoholradicale zwei selbstständige Wasserstoffatome enthält, deren leichte Substituirbarkeit durch ebenso viele Sauerstoffatome die Umwandlung des Alkohols in die zugehörende Säure ermöglicht, so versteht man leicht, warum ein nach der Formel: $(C_{12}H_7)'''C_2$ zusammengesetztes Radical durch Oxydationsmittel nicht in eine zugehörige Säure, noch auch zu einem Aldehyd umgewandelt werden kann.

Die grosse Aehnlichkeit einerseits der Benzoësäure mit der Toluylsäure, und andrerseits der Phenylverbindungen mit den Kresylverbindungen rechtfertigt die nahe liegende Schlussfolgerung, dass wenn die Toluylsäure nicht das Kresylradical als näheren Bestandtheil enthält, in der Benzoësäure auch das Phenyl nicht an gleicher Stelle vorhanden ist,

und dass daher neben dem Phenyl ebenfalls noch ein anderes isomeres Radical existiren muss, welches als eigentliches Alkoholradical sich dem Tolyl anreiht und diesem im engeren Sinne des Wortes homolog ist. Von diesem Radical, dessen rationelle Zusammensetzung durch die Formel: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$ auszudrücken sein würde, ist bislang noch keine einfache, den gewöhnlichen Aetherarten gleiche Verbindung bekannt. Je weniger es einem Zweifel unterliegt, dass solche existiren und darzustellen sind, eine um so dankbarere Aufgabe wird es sein, den Mitteln und Wegen zu ihrer Darstellung und namentlich zur Gewinnung des Alkohols: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O . HO$ nachzuforschen. Inzwischen werde ich das in Rede stehende Radical schon jetzt und fernerhin zur Unterscheidung von dem Phenyl mit einem besonderen Namen bezeichnen, und will es „Benzyl" nennen.

Von den Körpern, welche früher Bd. I, S. 396 bis 475 als Verbindungen des Phenyls und als Abkömmlinge derselben beschrieben sind, enthalten das Phenylcyanür (Benzonitril) Phenylwasserstoff (Benzol) und wahrscheinlich auch das Phenylnitrür das Benzylradical, wohingegen in dem Phenyloxydhydrat und seinen unmittelbaren Derivaten das isomere Phenylradical anzunehmen ist. — Dass zwischen beiden ein inniger Zusammenhang vorhanden ist, geht einfach daraus hervor, dass die Benzylverbindungen in Phenylverbindungen überzuführen sind. Wir gelangen nämlich von der Benzoësäure durch das Benzol, Nitrobenzol und Anilin zum Phenyloxydhydrat, ebenso auch von der Benzoësäure durch Erhitzen ihres Kupfersalzes zu der der Phenylgruppe angehörenden Salicylsäure. Dagegen ist es bemerkenswerther Weise bislang noch nicht gelungen, die Phenylverbindungen rückwärts wieder in Benzylverbindungen zu verwandeln.

Noch möge hier die Bemerkung Platz finden, dass die Verschiedenheit des Benzols und des neuerdings im Steinkohlentheeröl neben diesem aufgefundenen und bei einer 17,5° C. höheren Temperatur siedenden isomeren Parabenzols (s. Bd. I, S. 1047) vielleicht eine gleiche Ursache hat, dass nämlich das eine Phenyl und das andere Benzyl enthält. Ein Gleiches dürfte vielleicht vom Nitranilin und Paranitranilin anzunehmen sein.

Benzoësäure.

Benzylkohlensäure. — Ist schon im Jahre 1608 von Blaise de Vigenère gekannt und in reinem Zustande dargestellt. Ihre Zusammensetzung wurde aber erst von Wöhler festgestellt.

Zusammensetzung: $HO . C_{14}H_5O_3 = HO . (C_{12}H_5) [C_2O_2], O$.

Die Benzoësäure kommt in verschiedenen Producten vegetabilischen Ursprungs fertig gebildet vor, zunächst in beträchlicher Menge im Ben-

zoëharz, worin sie überhaupt zuerst entdeckt wurde, und welchem Vorkommen sie ihren Namen verdankt. Ausserdem ist sie im Tolubalsam, Acaroidharz, Guajak und anderen Harzen gefunden, ferner im Spindelbaumöl, Majoranöl, im Sternanis, in der Myrrhe u. a. m. Als Product oder Educt des animalischen Lebens ist sie weniger häufig beobachtet. Nach Wöhler findet sie sich in geringer Menge im Castoreum; auch soll sie zuweilen im Harn der grasfressenden Thiere (statt Hippursäure) angetroffen werden.

Nicht minder häufig tritt die Benzoësäure als Zersetzungs- und besonders Oxydations-Product einer Menge von organischen Verbindungen auf. Sie entsteht durch Oxydation ihres Alkohols, des Bd. I, S. 481 beschriebenen Tolyloxydhydrats, und ihres Aldehyds, des Bittermandelöls, ferner durch Oxydation von albuminartigen Stoffen oder Leim mittelst Braunstein und Schwefelsäure oder übermangansauren Kalis, aus dem Cumol und Toluol durch Behandlung mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, auch aus Zimmtsäure und deren Aldehyd und Alkohol durch Kochen mit Salpetersäure. Die ergiebigste Quelle zu ihrer Darstellung ist die Hippursäure, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Benzoësäure und Amidoessigsäure zerfällt.

Die Benzoësäure ist eine feste schneeweisse krystallinische Verbindung von schwach saurem Geschmack und eigenthümlich aromatischem Geruch. Sie hat bei 21° C. 1,201 specif. Gewicht, schmilzt bei 121,4° C. zu einer klaren Flüssigkeit, und erstarrt nachher wieder zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Sie siedet erst bei 249,2° C. unter 740^{mm} Druck, verdampft und sublimirt aber schon bei einer um 100° C. niederen Temperatur in reichlicher Menge. Auch bei gewöhnlicher Temperatur, beim Stehen an der Luft erfährt sie durch Verdunstung eine merkliche Gewichtsabnahme. Ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. Die sublimirte Säure bildet perlglänzende Nadeln und Blättchen, welche dem hexagonalen System angehören. Ihre Dampfdichte beträgt 4,27 (Mitscherlich).

Die Benzoësäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, sie bedarf davon die 500fache Menge. Viel leichter wird sie von kochendem Wasser gelöst (1 Thl. von 30 Thln. Wasser von 100° C.). Aus der kochendheiss gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten bei Weitem der grösste Theil der gelösten Benzoësäure wieder ab, so dass das Ganze dadurch zu einer weichen Masse zarter Krystallnadeln gesteht. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. Beim Kochen derselben verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine bedeutende Menge der Säure. — Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht, auch verschiedene fette und ätherische Oele. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie in Menge auf, und lässt sie beim Vermischen mit Wasser unverändert wieder fallen.

Zur Darstellung der in dem Handel vorkommenden Benzoësäure werden fast ausschliesslich nur zwei Materialien benutzt, nämlich die Hip-

pursäure, oder vielmehr der Hippursäure enthaltende Harn der Pferde und Kühe, und das Benzoëharz; daher die Bezeichnungen: Harnbenzoësäure und Harzbenzoësäure. Bei Weitem die grösste Menge der käuflichen Benzoësäure wird gegenwärtig auf einzelnen grösseren Oekonomien aus Kuhharn bereitet. Diese sehr einfache und ergiebige Darstellungsmethode gründet sich auf die Beobachtung, dass die Hippursäure beim Faulen des Harns gerade so wie durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Bildung von Benzoësäure zerlegt wird. — Man lässt grosse Quantitäten Harn faulen, versetzt ihn dann mit Kalkmilch, filtrirt, dampft das den benzoësauren Kalk enthaltende Filtrat auf ein geringes Volumen ein, und fällt hernach die Benzoësäure durch Zusatz von Salzsäure. Diese Benzoësäure ist in der Regel noch unrein und gefärbt; sie wird zur Reinigung nochmals in dünner Kalkmilch gelöst und mit Chlorkalk versetzt, darauf das Ganze eine Zeitlang gekocht, und hernach wieder mit Salzsäure ausgeschieden. Durch Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser erhält man sie völlig rein in schneeweissen Blättchen.

Die Harzbenzoësäure wird aus dem Benzoëharz sowohl auf nassem Wege extrahirt, wie auch durch Sublimation gewonnen. Zur Darstellung auf nassem Wege sind viele Methoden angegeben, von denen die älteste, von Sheele angewandte, jedenfalls die beste ist. Dieselbe besteht darin, dass man 4 Thle. feingepulvertes Benzoëharz mit 1 Thl. Aetzkalk, der zuvor mit 4 bis 6 Thln. heissem Wasser in eine zarte Kalkmilch verwandelt ist, und mit 30 Thln. Wasser eine halbe Stunde lang unter beständigem Umrühren kocht, dann filtrirt, das Filtrat einkocht und hernach mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollends gereinigt. Was beim Filtriren jener gekochten Mischung von Kalk und Benzoëharz auf dem Filter zurückbleibt, enthält noch benzoësauren Kalk, der durch nochmaliges Aufkochen mit Wasser entzogen wird.

Die Anwendung der Kalkmilch zum Extrahiren des Benzoëharzes ist der der kaustischen oder kohlensauren Alkalien besonders darum vorzuziehen, weil der Kalk sich mit den harzigen Bestandtheilen zu unlöslichen Verbindungen vereinigt, und weil er durch seine Unlöslichkeit das Zusammenbacken des Harzpulvers beim Kochen verhindert. Weitere und ausführlichere Angaben über diesen Gegenstand findet man in Mohr's Commentar der preussischen Pharmacopoe, 2te Aufl., Bd. I, S. 32 u. f.

Durch Sublimation gewinnt man die Benzoësäure aus dem Harz nach Mohr am zweckmässigsten auf folgende Weise. Man breitet gröblich gepulverte Benzoë auf dem ebenen Boden eines runden, sehr flachen eisernen Topfes aus, der gegen 9 Zoll Durchmesser hat und 1 bis 2 Zoll hoch ist, bedeckt das Gefäss mit einem Stück lockeren Fliesspapiers, dessen übergreifende Ränder auf der Aussenseite des Topfes mit Stärkekleister festgeklebt werden, und stürzt hierüber einen kegelförmigen Hut von dickem Papier, der genau über den Rand des Gefässes passt und auf der Aussenseite desselben erst mit Stärkekleister angeklebt und dann

noch mit einem Bindfaden festgebunden wird. Den so vorgerichteten Topf stellt man auf eine mit Sand bedeckte eiserne Platte, welche von unten mehrere Stunden lang durch Kohlenfeuer erhitzt wird. Wenn der Apparat wieder erkaltet ist, kehrt man ihn um, löst den Bindfaden und nimmt den papiernen Cylinder ab, der nun die sublimirte Benzoësäure enthält.

Die so dargestellte pharmaceutische Benzoësäure ist ein lockeres Gewebe atlasglänzender, farbloser oder schwach gelblich gefärbter Blättchen und Schüppchen von starkem, vanilleartigem Geruch. Dieser Geruch rührt von beigemengtem Oel her, welches mit der Säure aus dem Harze sublimirt ist, und dem ausschliesslich die heilkräftigen Wirkungen der officinellen Benzoësäure zugeschrieben werden.

Da die auf nassem Wege nach der angegebenen Methode dargestellte Säure dieses Oel nicht beigemengt enthält, so darf die als Arzneimittel angewandte Benzoësäure nur durch Sublimation aus dem Benzoëharz dargestellt werden.

Verwandlungen der Benzoësäure. Die Umwandlungen und Zersetzungen, welche die Benzoësäure unter dem Einfluss der nachstehend angeführten Agentien erfährt, sind denjenigen durchaus analog, welche die fetten Säuren, namentlich die Essigsäure, unter gleichen Einflüssen erleiden. Wo kleine Abweichungen vorkommen, rühren diese meist eben daher, dass die Benzoësäure die Wasserstoffatome in ihrem Radical in etwas lockerer Verbindung enthält, als die Essigsäure, und dass sie daher leichter Substitutionen, namentlich des ersten Wasserstoffatoms, durch andere Elemente und zusammengesetzte Radicale gestattet.

Durch Erhitzen, weit über die Siedetemperatur hinaus, zerfällt die Benzoësäure bei einem gewissen Hitzgrade, den man gewinnt, wenn man ihre Dämpfe langsam durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes glühendes Rohr leitet, in Kohlensäure und Benzol (s. Bd. I, S. 438), nach folgender Gleichung: $HO.(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2O_2}],O = (C_{12}H_5)H + C_2O_4$.

Durch Sauerstoff, welcher ihr direct im *status nascens* oder indirekt zugeführt wird, erleidet sie entweder gar keine oder eine totale Zersetzung. Selbst der elektrolytisch entbundene Sauerstoff, der in einer concentrirten Lösung von benzoësaurem Kali an der positiven Platinelektrode der Benzoësäure zugeführt wird, lässt sie fast ganz unverändert. Bei länger andauernder Elektrolyse nimmt die Flüssigkeit höchstens eine bräunliche Farbe an.

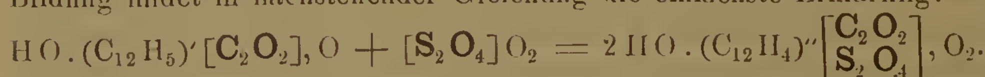
Trocknes Chlor wirkt auf geschmolzene Benzoësäure im zerstreuten Lichte nur langsam ein. Unter Mitwirkung des Sonnenlichts ist die Reaction lebhafter. Sie verwandelt sich dann unter Entbindung von Salzsäuregas in eine zähe, klebende Masse, die wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener gechlorter Benzoësäuren ist. — Solche Chlorbenzoësäuren, welche eins, zwei und drei Chloratome an der Stelle des Wasserstoffs enthalten, bilden sich ebenfalls leicht beim Einleiten von Chlorgas in eine heisse, wässerige Lösung der Benzoësäure, ferner durch Kochen mit wässerigem Chlorkalk, oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Brom, in einem verschlossenen Gefässe mit Benzoësäure dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt dieselbe in eine bröcklige gelbe Masse, welche Monobrombenzoësäure enthält, nebst einem grünlichen, an der Luft fest und harzartig werdenden Oel, welches nach dem Ausziehen der Brombenzoësäure mittelst kohlensauren Kalis zurückbleibt. — Jod wirkt nicht verändernd auf Benzoësäure ein.

Fünffach Chlorphosphor wirkt bei gelindem Erwärmen heftig auf Benzoësäure ein unter Bildung von Benzoxylchlorid und Phosphoroxychlorid.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie bei anhaltendem Kochen in Nitrobenzoësäure; ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in Dinitrobenzoësäure.

Rauchende Schwefelsäure löst die Benzoësäure unter Wärmeentwickelung auf, und bildet damit die zweibasische, sogenannte Benzoëschwefelsäure, welche ein vieratomiges Doppelradical: $\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right]$, nämlich das der Kohlensäure, welches in der Benzoësäure präexistirt, und das der Schwefelsäure enthält, verbunden einerseits mit dem zweiatomigen Benzylen: $(C_{12}H_4)''$ und anderseits mit 2 Atomen Sauerstoff. Ihre Bildung findet in nachstehender Gleichung die einfachste Erklärung:



$$HO.(C_{12}H_5)'[C_2O_2],O + [S_2O_4]O_2 = 2HO.(C_{12}H_4)''\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right],O_2.$$

Sie wird erst später unter den organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure beschrieben werden.

Im thierischen Organismus beim Durchgang durch den Körper bis in die Harnblase erfährt die Benzoësäure eine höchst merkwürdige Substitution, welche darin besteht, dass sie an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff 1 Atom des sauerstoffhaltigen Radicals der Amidoessigsäure (s. Bd. I, S. 664): $C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix}\right\}C_2O_2$ aufnimmt, wodurch sie in Hippursäure übergeht. Auch durch Erhitzen mit der äquivalenten Gewichtsmenge Amidoessigsäure auf 160° C. verwandelt sie sich grösstentheils in Hippursäure (Dessaignes).

Wasserfreie Benzoësäure (Benzoësäureanhydrid) $(C_{12}H_5)[C_2O_2],O$. Sie krystallisirt in farblosen, schiefen, rhombischen Säulen, besitzt einen eigenthümlichen, schwach an Bittermandelöl erinnernden Geruch, schmilzt bei 42° C., siedet bei gegen 310° C., und lässt sich unzersetzt destilliren. Die unter Wasser geschmolzene Säure bleibt auch nach dem Erkalten noch lange flüssig, sogar beim Schütteln. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem schmilzt sie, und verwandelt sich langsam damit wieder in Benzoësäurehydrat. In Alkohol und Aether ist sie besonders in der Wärme ziemlich löslich. Diese Lösungen röthen blaues Lackmuspapier nicht.

Zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure kann man sich verschie-

dener Methoden bedienen, je nach dem Material, welches man gerade zur Hand hat. Die Processe sind die nämlichen, welche Bd. I, S. 617 bei der wasserfreien Essigsäure beschrieben wurden. Ein sehr zweckmässiges, und wohl auch das ergiebigste Verfahren[1]) besteht darin, dass man in einem Kolben, der eine abgewogene Menge Phosphoroxychlorid enthält, etwas mehr als das fünffache Gewicht feingepulvertes trockenes benzoësaures Natron nach und nach unter beständigem Umschwenken des Kolbens einträgt. Das Bewegen ist nöthig, damit die Reaction, welche sogleich beginnt, sich gleichförmig durch die ganze Masse verbreitet. Darauf erhitzt man das Ganze in einem Sandbad noch eine Zeitlang auf 150° C. Die Zersetzung ist vollendet, sobald die Mischung nicht mehr nach Chlorbenzoyl riecht. Man wäscht darauf das Product mit kaltem Wasser, dem man etwas kohlensaures Natron oder Ammoniak zufügt, um ausser dem phosphorsauren Natron das etwa noch beigemengte Chlorbenzoyl zu entfernen, welches bei Anwendung von zu viel Phosphoroxychlorid vorhanden sein kann. — Die ungelöst zurückbleibende feste weisse Masse besteht aus fast reinem Benzoësäureanhydrid. Zur vollständigen Reinigung löst man sie in einer möglichst kleinen Menge heissen Alkohols, aus dem sie beim Erkalten in schönen, farblosen schiefen Prismen auskrystallisirt. Jede unnöthig lange Berührung der Säure mit Alkohol ist zu vermeiden, da beide sich bald zu Benzoëäther vereinigen, wonach gewöhnlich die aus Alkohol umkrystallisirte wasserfreie Säure riecht. Bei Darstellung grösserer Quantitäten Benzoësäureanhydrid ist es zweckmässiger, sie durch Destillation zu reinigen, statt sie aus Alkohol umzukrystallisiren.

Obige Zersetzung des benzoësauren Natrons durch Phosphoroxychlorid geht in der Weise vor sich, dass zunächst 3 Atome des ersteren und 1 Atom des letzteren sich in 1 Atom phosphorsaures Natron und 3 Atome Benzoxylchlorid umwandeln: $3\,(NaO\,.\,C_{14}\,H_5\,O_3) + PO_2\,Cl_3 = 3\,NaO\,.\,PO_5 + 3\,(C_{14}\,H_5\,O_2, Cl)$, welches letztere dann mit 3 anderen Atomen benzoësauren Natrons sich sogleich weiter in 6 Atome wasserfreie Benzoësäure und 3 Atome Chlornatrium zersetzt: $3\,(C_{14}\,H_5\,O_2, Cl) + 3\,(NaO\,.\,C_{14}\,H_5\,O_3) = 6\,C_{14}\,H_5\,O_3 + 3\,NaCl$. Auf 1 Atom Phosphoroxychlorid sind also 6 Atome benzoësaures Natron erforderlich.

Ein anderes, ebenfalls von Gerhardt (a. o. O.) angegebenes Verfahren zur Darstellung der wasserfreien Benzoësäure ist folgendes: Man versetzt trocknes gepulvertes benzoësaures Natron in einem Kolben mit dem gleichen Gewichte (gleichem Aequivalente) Benzoxylchlorid, welche Verbindung man durch Erhitzen von Benzoësäure mit fünffach Chlorphosphor erhält, und erhitzt die Mischung in dem Sandbad auf 130° C. Es entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der sich einige Grade unter 130° C. Chlornatrium ausscheidet. Man lässt erkalten, wäscht die Masse mit

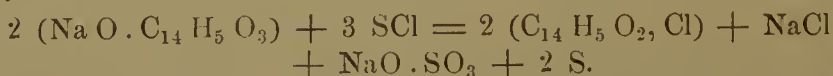
[1]) Gerhardt, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 37, S. 301; u. Annalen der Chemie Bd. 87, S. 73.

kaltem Wasser und verdünntem kohlensaurem Natron, und reinigt das zurückbleibende Benzoësäureanhydrid wie oben angegeben. Jene Bildung geht nach der Gleichung: $NaO . C_{14} H_5 O_3 + C_{14} H_5 O_2, Cl = NaCl + 2 C_{14} H_5 O_3$ vor sich.

Letztere Darstellungsmethode lässt sich bedeutend vereinfachen, wenn man benzoësaures Natron geradezu mit fünffach Chlorphosphor zerlegt. Es entstehen hierbei aus 3 Atomen benzoësaures Natron und 1 Atom fünffach Chlorphosphor zunächst 1 Atom phosphorsaures Natron, 2 Atome Chlornatrium und 3 Atome Benzoxylchlorid, welche letztere mit 3 anderen Atomen benzoësaures Natron, wie vorhin, sich in 3 Atome Chlornatrium und 6 Atome wasserfreie Benzoësäure umsetzen. — Das Gemisch aus benzoësaurem Natron und fünffach Chlorphosphor erhitzt sich sogleich sehr stark und schmilzt[1]) von selbst zu einer syrupdicken Flüssigkeit. Dieselbe wird im Sandbade noch eine Zeitlang auf ungefähr 130° C. erhitzt, und das feste Product nach dem Erkalten wie oben behandelt.

Wasserfreie Benzoësäure lässt sich nach Gerhardt auch durch Erhitzen von Benzoxylchlorid mit entwässertem neutralem oxalsaurem Kali erhalten, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung erfolgt: $2 (C_{14} H_5 O_2, Cl) + 2 KO . C_4 O_6 = 2 KCl + 2 C_{14} H_5 O_3 + C_2 O_4 + C_2 O_2$. Man versetzt vollkommen getrocknetes, sehr fein gepulvertes oxalsaures Kali in einem Kolben mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Chlorbenzoyl und erhitzt unter fortwährendem Bewegen des Gefässes über einer Spirituslampe. Die Reaction ist beendet, wenn die Mischung nicht mehr nach Chlorbenzoyl riecht. Die Abscheidung und Reinigung der gebildeten wasserfreien Benzoësäure ist die nämliche, wie oben angegeben.

Nach Heintz[2]) erhält man das Benzoësäureanhydrid auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf wasserfreies benzoësaures Natron. Hierbei bildet sich zuerst Chlorbenzoyl, Chlornatrium, schwefelsaures Natron und Schwefel:



$$2 (NaO . C_{14} H_5 O_3) + 3 SCl = 2 (C_{14} H_5 O_2, Cl) + NaCl + NaO . SO_3 + 2 S.$$

Bei Anwendung von überschüssigem benzoësaurem Natron zersetzt sich mit diesem jenes Chlorbenzoyl sogleich weiter in Chlornatrium und wasserfreie Benzoësäure. Heintz schreibt folgendes Verfahren vor: Man bringt in einen Kolben 10 Thle. Chlorschwefel und fügt nach und nach 37 Thle. oder etwas mehr wasserfreies, sehr fein gepulvertes benzoësaures Natron hinzu. Nachdem beide mittelst eines gekrümmten Glasstabes innig gemischt sind, überlässt man die Mischung in dem durch eine Glasplatte und Kautschuk gut verschlossenen Kolben 24 Stunden lang, und erhitzt hernach bis über 130° C., wobei die Masse flüssiger wird und der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwindet. Nach dem Erkalten wird das

---

[1]) Wunder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 61, S. 498.

[2]) Pogg. Annalen Bd. 98, S. 458. — Im Ausz. Annalen der Chemie. Bd. 100, S. 372.

erstarrte Product in kaltes Wasser gebracht und damit nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natron zerrieben. Das Ungelöste wird ausgepresst und mit Alkohol von 50° C. behandelt, woraus sich beim Erkalten die wasserfreie Benzoësäure in Krystallen absetzt. Von noch beigemengten Schwefelkrystallen befreit man sie dadurch, dass man sie im Wasserbade schmilzt, und das Flüssige einfach von dem Schwefel abgiesst, das Abgegossene in der gerade nöthigen Menge Alkohols von 50° C. löst, die Lösung mit etwas frisch geglühter, ausgelaugter Knochenkohle entfärbt, heiss filtrirt und langsam krystallisiren lässt. — Dieses Verfahren ist bei sonstigen Vorzügen viel umständlicher und zeitraubender, als die zuvor beschriebenen Darstellungsmethoden.

Das chemische Verhalten des Benzoësäureanhydrids ist noch wenig studirt. Beim Kochen mit Wasser geht es nach und nach in Benzoësäurehydrat über; sogleich bewirken diese Umwandlung die kaustischen Alkalien, worin es sich leicht löst unter Bildung von benzoësaurem Salz. Wässeriges Ammoniak wirkt in der Kälte wenig ein. Beim Erhitzen damit löst es sich leicht unter Bildung von Benzamid und benzoësaurem Ammoniak. — Alkohol ätherificirt die wasserfreie Benzoësäure bei längerer Berührung, und besonders leicht, wenn sie in Alkohol gelöst ist.

Die wasserfreien Säuren gehen unter sich chemische Verbindungen ein, die im Allgemeinen wenig beständig sind, und namentlich Erhitzen meist nicht ohne Zersetzung vertragen. Sie zerfallen dabei in der Regel geradezu in ihre beiden Bestandtheile. Von derartigen Verbindungen der Benzoësäure mit den schon beschriebenen Säuren, die sich leicht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die trocknen Kali- oder Natronsalze der betreffenden Säuren, oder auch umgekehrt durch Behandlung von benzoësaurem Natron mit den Chlorüren der sauerstoffhaltigen Säureradicale darstellen lassen, sind folgende [1]) bekannt.

Benzoë-Essigsäure: $C_{14}H_5O_3 . C_4H_3O_3$. — Acetoxylchlorid und trockenes benzoësaures Natron wirken lebhaft auf einander ein, so dass man nicht weiter zu erwärmen braucht. Das syrupartige Product wird mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen. Es hinterbleibt dabei jene Verbindung als neutrales in Wasser untersinkendes Oel von angenehmem Geruch nach spanischem Wein. Man reinigt es von noch beigemengten fremden Stoffen durch Schütteln mit alkoholfreiem Aether, worin es sich löst, und Verdunstung desselben in gelinder Wärme.

Beim Kochen mit Wasser nimmt die Benzoë-Essigsäure saure Reaction an, doch geht die Zersetzung in Benzoësäurehydrat und Essigsäurehydrat nur langsam vor sich. Kaustische und selbst die kohlensauren Alkalien bewirken diese Umwandlung sehr rasch. — Sie beginnt bei 150° C. zu sieden. Bei fortgesetztem Erhitzen steigt das Thermometer

---

[1]) Gerhardt, a. a. O.

rasch, wobei wasserfreie Essigsäure in die Vorlage übergeht, und der Rückstand sich schwach bräunt. Wenn man die Destillation bei 280° C. unterbricht, so besteht die rückständige Masse aus wasserfreier Benzoësäure.

Benzoë-Valeriansäure: $C_{14} H_5 O_3 . C_{10} H_9 O_3$. — Ist von Chiozza [1]) durch Behandlung von valeriansaurem Kali mit Chlorbenzoyl erhalten. Die dabei eintretenden Erscheinungen und die weitere Reinigung sind die nämlichen, wie zuvor angegeben. — Sie ist ein stark lichtbrechendes klares, im Wasser untersinkendes neutrales Oel, von sehr ähnlichem Geruch wie die wasserfreie Valeriansäure. Ihre Dämpfe reizen stark die Augen. Durch Kalilauge wird sie zersetzt. Beim Erhitzen auf ungefähr 260° C. zerfällt sie in wasserfreie Benzoësäure und Valeriansäure, jedoch nicht so leicht und vollständig, wie die vorige Verbindung. Um auf diese Weise die wasserfreie Valeriansäure rein zu bekommen, muss man mehrere Male destilliren.

Benzoë-Oenanthylsäure: $C_{14} H_5 O_3 . C_{14} H_{13} O_3$, aus Chlorbenzoyl und önanthylsaurem Kali erhalten, ist ein farbloses neutrales Oel von 1,043 specif. Gewicht; ihr Geruch ist dem der wasserfreien Oenanthylsäure ähnlich. An der Luft erfüllt sich das Oel rasch mit Krystallen von Benzoësäure (Malerba).

Benzoë-Pelargonsäure: $C_{14} H_5 O_3 . C_{18} H_{17} O_3$, ist ein schweres Oel, in den physikalischen Eigenschaften der wasserfreien Pelargonsäure sehr ähnlich, gesteht etwas unter 0° C. zu einer butterartigen Masse. Beim Erhitzen giebt sie scharfe Dämpfe aus und zerfällt bei höherer Temperatur in ihre beiden Bestandtheile, die aber dabei selbst eine partielle weitere Zersetzung erleiden (Chiozza).

Benzoë-Myristinsäure: $C_{14} H_5 O_3 . C_{28} H_{27} O_3$. Man erhitzt äquivalente Mengen myristinsaures Kali und Chlorbenzoyl, bis der Geruch des letzteren verschwunden ist, und zieht die Masse mit siedendem wasserfreiem Aether aus. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in glänzenden, vor dem Trocknen durchsichtigen Blättchen ab, die bei 38° C. schmelzen.

Benzoë-Stearinsäure: $C_{14} H_5 O_3 . C_{36} H_{35} O_3$, auf gleiche Weise mit stearinsaurem Kali dargestellt, krystallisirt aus der erkaltenden ätherischen Lösung in glänzenden, bei 70° C. schmelzenden Blättchen (Malerba).

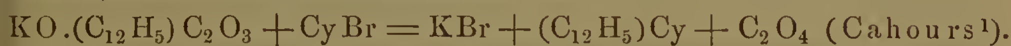
Benzoë-Angelikasäure: $C_{14} H_5 O_3 . C_{10} H_7 O_3$. Chlorbenzoyl und angelikasaures Natron wirken nicht sehr energisch auf einander ein. Die Reaction muss durch Erwärmen unterstützt werden. Sie ist ein klares, in Wasser untersinkendes neutrales Oel, etwas dickflüssiger als die wasserfreie Angelikasäure; sie besitzt denselben Geruch wie

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 33. S. 200.

diese, giebt aber beim Erhitzen viel schärfere Dämpfe aus. An feuchter Luft verwandelt sie sich nur sehr langsam in die betreffenden Säurehydrate, auch kalte Kalilauge greift sie nur wenig an, aber beim Kochen damit wird sie leicht gelöst.

Benzoësaure Salze. Die Benzoësäure bildet vorzugsweise neutrale Salze, die meist alle in kaltem oder heissem Wasser, grösstentheils auch in Alkohol löslich sind. Fast alle Säuren scheiden die Benzoësäure aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze krystallinisch ab; in alkoholischer Lösung wird das benzoësaure Kali sogar durch Kohlensäure zerlegt, wobei sich unlösliches kohlensaures Kali abscheidet. Umgekehrt treibt die Benzoësäure aus den wässerigen kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus.

Benzoësaures Kali: $KO . C_{14} H_5 O_3 + HO$, stellt man direct durch Eintragen von Benzoësäure in eine heisse Lösung von kohlensaurem Kali dar, bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Die überschüssige Benzoësäure wird durch Kochen verjagt. Es krystallisirt aus Wasser schwierig, aus alkoholischer Lösung leichter in feinen, federförmig vereinigten Nadeln oder Blättchen; es verliert sein Krystallwasser leicht bei 100° C. — Das trockne Salz wird durch Bromcyan zersetzt unter Bildung von Bromkalium, Benzonitril und Kohlensäure:



$KO.(C_{12} H_5) C_2 O_3 + Cy Br = KBr + (C_{12} H_5) Cy + C_2 O_4$ (Cahours[1]).

Saures benzoësaures Kali: $KO.C_{14} H_5 O_3 + HO.C_{14} H_5 O_3$ (Gerhardt). Erhitzt man Chlorbenzoyl und überschüssiges trockenes essigsaures Kali, die nicht wie Chloracetyl und benzoësaures Kali schon in der Kälte auf einander wirken, so entstehen zunächst Chlornatrium und Benzoë-Essigsäure, welche letztere bei der hohen Temperatur, die zur Einleitung jener Reaction nöthig ist, sich gleich wieder in wasserfreie Essigsäure und Benzoësäureanhydrid spaltet. Erstere destillirt ab, und letztere tritt mit dem unzersetzten überschüssigen essigsauren Kali in Verbindung. Vertheilt man den aus dieser Verbindung und Chlorkalium bestehenden Rückstand in Wasser, so zieht dieses das Chlorkalium aus, und hinterlässt eine sehr wenig lösliche Masse, die getrocknet sich in einer hinreichend grossen Menge siedenden Alkohols auflöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das saure benzoësaure Kali in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättern aus. Es ist, wie bemerkt, in kaltem Wasser sehr wenig, leicht dagegen in alkalischen Flüssigkeiten löslich.

Obige Entstehungsweise lässt eher vermuthen, dass das Salz wasserfreies saures benzoësaures Kali sei: $KO . C_{14} H_5 O_3 + C_{14} H_5 O_3$. Gerhardt[2]) hat auch nur den Kaliumgehalt bestimmt.

Benzoësaures Natron: $NaO . C_{14} H_5 O_3 + x HO$, schiesst aus

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 108, S. 319.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 37, S. 312.

wässeriger Lösung in Nadeln an, die an der Luft verwittern. Es ist in Alkohol wenig löslich.

Benzoësaures Ammoniumoxyd: $H_4NO.C_{14}H_5O_3$. Wenn man concentrirtes Ammoniak in der Wärme mit Benzoësäure nahezu sättigt, so krystallisirt jenes Salz beim Erkalten in rhombischen Tafeln aus. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich, wird an der Luft erst feucht, hernach wieder trocken, indem es sich unter Verlust von Ammoniak in saures Salz verwandelt. Dies geschieht rascher beim Kochen der wässerigen Lösung. Auch von Alkohol wird es gelöst, doch weniger als das Kalisalz. Wird das Ammoniaksalz in einer Retorte erhitzt, so entweicht erst Ammoniak, und hernach destillirt das saure Salz zugleich mit etwas Benzonitril (s. d. Bd. I, S. 434) über. Rascher erfolgt die Umwandlung in Benzonitril durch Destillation des trockenen Ammoniaksalzes mit wasserfreier Phosphorsäure. — Das saure benzoësaure Ammoniumoxyd schiesst beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung der neutralen Verbindung in grossen regelmässigen Krystallen an. Es ist in Wasser und Alkohol weniger löslieh, als das neutrale Salz.

Benzoësaurer Baryt: $BaO.C_{14}H_5O_3 + 2HO$, durch Auflösen von Benzoësäure in heissem Barytwasser erhalten, krystallisirt beim Erkalten der Lösung in zarten Nadeln oder bei langsamer Verdunstung in grossen Tafeln, die bei 100° C. undurchsichtig werden, und bei 110° C. ihr Krystallwasser verlieren. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich. — Das Strontiansalz ist dem Barytsalz sehr ähnlieh. — Das Kalksalz krystallisirt mit 2 At. Krystallwasser in büschelförmig vereinigten Nadeln. Es löst sich in 29 Thln. kalten Wassers, schmilzt beim Erhitzen, und zersetzt sich bei steigender Temperatur unter Ausgabe verschiedener flüssiger und fester flüchtiger Producte: Benzol, Benzoësäureaceton, Naphtalin u. a. m. — Das Magnesiasalz bildet federförmige, in Wasser leicht lösliche, an der Luft verwitternde Krystalle. — Das Thonerdesalz fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Aluminiumoxyd und benzoësaurem Kali krystallinisch nieder, ist in Wasser ziemlich löslich. — Das Yttererdesalz ist in Wasser schwer löslich, setzt sich beim Vermischen der betreffenden Salzlösungen nach einiger Zeit als weisses Pulver ab.

Benzoësaures Eisenoxyd. Das neutrale Salz krystallisirt aus der Auflösung des Eisenoxydhydrats in wässeriger Benzoësäure in gelben Nadeln, die von Wasser und Alkohol mit Hinterlassung eines basischen Salzes gelöst werden. Versetzt man die wässerige Lösung eines Eisenoxydsalzes mit so viel Ammoniak, dass sie dunkelroth gefärbt erscheint, und darauf mit neutralem benzoësaurem Alkali, so fällt alles Eisen als basisch-benzoësaures Eisenoxyd nieder, ein fleischfarbener voluminöser Niederschlag, der durch Wasser nicht verändert wird.

Benzoësaures Manganoxydul schiesst in wasserhellen luftbeständigen Nadeln an, löst sich in 20 Thln. kalten Wassers, schwer in

Alkohol. — Das Zinksalz ist farblos, das Kobaltsalz roth, das Nickelsalz grün, alle drei sind in Wasser löslich und krystallisirbar.

Benzoësaures Bleioxyd: $PbO . C_{14} H_5 O_3 + HO$, fällt beim Vermischen der Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und benzoësaurem Kali als leichtes krystallinisches Pulver nieder, welches bei 100° C. sein Krystallwasser verliert. Es ist in kochender Essigsäure löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen aus. Digerirt man es mit basisch-essigsaurem Blei (Bleiessig), so verwandelt es sich in ein schweres körniges Pulver, eine Verbindung von basisch-benzoësaurem und basisch-essigsaurem Bleioxyd: $2 PbO . C_{14} H_5 O_3 + 2 (3 PbO . C_4 H_3 O_3)$.

Benzoësaures Kupferoxyd: $CuO . C_{14} H_5 O_3$, ist in Wasser schwer löslich, und fällt beim Vermischen einer heissen Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem benzoësaurem Kali in blaugrünen Krystallnädelchen nieder, die mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet eine lockere Masse von gleicher Farbe bilden. Es löst sich in warmer verdünnter Essigsäure und krystallisirt daraus in kleinen grünen Nadeln. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen über freiem Feuer zerlegt es sich in verschiedene flüchtige Producte: Benzol, Benzoësäure, benzoësaures Phenyloxyd; der Rückstand enthält salicylsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer.

Benzoësaures Cadmiumoxyd: $CdO . C_{14} H_5 O_3 + 2 HO$. Wird kohlensaures Cadmiumoxyd in heisser wässeriger Benzoësäure gelöst und die Lösung eingedampft, so bilden sich kuglige Aggregate von glänzenden Krystallnadeln. Es ist leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol löslich.

Benzoësaures Quecksilberoxydul: $Hg_2 O . C_{14} H_5 O_3$, fällt beim Vermischen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und benzoësaurem Kali als weisse käsige Masse nieder, ist in kaltem Wasser unlöslich, wird von kochendem Wasser unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein weisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem ziemlich leicht löslich. Alkohol und Aether zerlegen es, indem sie ihm Benzoësäure entziehen und ein basisches Salz zurücklassen.

Benzoësaures Silberoxyd: $AgO . C_{14} H_5 O_3$, wird beim Vermischen der betreffenden Salzlösungen als weisser käsiger Niederschlag erhalten, löst sich in viel kochendem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten in langen glänzenden Blättchen aus.

Benzoësaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{14} H_5 O_3$, erhält man durch Destillation einer Mischung von 2 Thln. Benzoësäure, 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thln. Schwefelsäure. Den Rückstand übergiesst man mit einer neuen Portion Holzgeist und destillirt aufs Neue, was noch einige Male wiederholt wird. Die gesammten Destillate versetzt man mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene Oel durch Schütteln mit Wasser,

trocknet über Chlorcalcium und destillirt über trocknes Bleioxyd. — Man erhält den Aether auch durch Destillation von benzoësaurem Kali mit schwefelsaurem Methyloxyd oder durch Erhitzen einer Mischung von Holzgeist, Schwefelsäure und Hippursäure.

Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,08 specif. Gewicht bei 16° C., in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet bei 199° C. Seine Dampfdichte beträgt 4,717. Es absorbirt leicht Chlorgas [1]) ohne sichtbare Veränderung. Wird die damit gesättigte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so entweicht viel Salzsäure und etwas Methylchlorür; später geht viel Chlorbenzoyl über, der dunkel gefärbte Rückstand enthält Benzoësäure und muthmaasslich gechlortes benzoësaures Methyloxyd.

Leitet man die Dämpfe des benzoësauren Methyloxyds durch eine mit Aetzkalk gefüllte glühende Röhre, so erhält man nebst anderen Producten Benzol.

Benzoësaures Aethyloxyd (Benzoëäther): $C_4H_5O . C_{14}H_5O_3$, entsteht durch directe Vereinigung von Benzoësäurehydrat mit Aether bei mehrstündigem Erhitzen auf 360° C., oder mit Alkohol bei 100° C.; ferner durch Erwärmen von Alkohol mit Benzoësäureanhydrid, sowie durch Eintragen von Benzoxylchlorid in Alkohol. Die zweckmässigste Darstellungsweise ist die, dass man eine Mischung von 4 Thln. Alkohol, 2 Thln. Benzoësäure und 1 Thl. rauchender Salzsäure (oder etwas Schwefelsäure) erhitzt, bis etwa $^2/_3$ derselben überdestillirt sind; das Destillat giesst man zweckmässig wieder zurück und destillirt abermals eine gleiche Menge ab. Der gebildete Benzoëäther ist in dem Rückstande enthalten, aus welchem man ihn durch Zusatz von Wasser abscheidet. Noch beigemengte Benzoësäure lässt sich ihm durch Schütteln mit kohlensaurem Natron leicht entziehen.

Das hernach mit Wasser gewaschene und rectificirte benzoësaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und stechendem Geschmack, hat bei 10° C. 1,055 specif. Gewicht, siedet bei 213° C. (H. Kopp). Seine Dampfdichte ist gleich 5,406 gefunden (Dumas und Boullay). Es ist in Wasser, besonders kaltem, nur sehr wenig löslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar.

Durch Kochen mit Kalilauge wird es nur langsam in Benzoësäure und Alkohol zersetzt. — Ammoniak wird davon absorbirt und verwandelt sich damit allmälig, rascher beim Erhitzen in Benzamid. — Chlorgas wirkt erst bei 60—70° C. darauf ein; es entweichen Salzsäure nebst Chloräthyl, und nach beendeter Reaction hat man im Rückstande eine dicke, an der Luft rauchende Masse, die beim Erhitzen auf 190° C. ein farbloses rauchendes Liquidum von erstickendem Geruch liefert, welches nach der Formel: $C_{18}H_8Cl_3O_3$ zusammengesetzt ist. Später geht Chlorbenzoyl über. — Concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch der-

---

[1]) Malaguti, Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 70, S. 387.

selben mit Schwefelsäure verwandeln die Verbindung in Nitrobenzoëäther. — Fünffach Chlorphosphor wirkt nicht darauf ein. — Mit geschmolzenem Chlorzink erhitzt, verwandelt sie sich in Aethylchlorür und benzoësaures Zinkoxyd.

Benzoësaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.C_{14}H_5O_3$, entsteht nach Rieckher durch Destillation einer Mischung von 1 Thl. Amyloxydhydrat und 2 Thln. Schwefelsäure mit überschüssiger Benzoësäure. Es ist eine schwach gelblich gefärbte, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,9925 specif. Gewicht bei 14° C., siedet bei 260,7° C. (H. Kopp).

Benzoësaures Cetyloxyd[1]): $C_{32}H_{33}O.C_{14}H_5O_3$, entsteht beim Erwärmen äquivalenter Gewichtsmengen von Chlorbenzoyl und Cetyloxydhydrat. Wenn keine Salzsäure mehr entweicht, löst man den Rückstand in Aether, und fällt daraus die Verbindung mit Alkohol aus. Man erhält sie so in krystallinischen Schuppen, die bei 30° C. schmelzen.

Benzoësaures Allyloxyd[2]): $C_6H_5O.C_{14}H_5O_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Allylalkohol (s. d. Bd. I, S. 1038), wie auch durch Erhitzen von benzoësaurem Silberoxyd mit Allyljodür. — Es ist eine bernsteingelbe, in Wasser untersinkende, damit nicht mischbare Flüssigkeit von einem dem benzoësauren Aethyloxyd ähnlichen Geruch, siedet bei 228° C.; Alkohol, Holzgeist und Aether lösen es leicht. Kochende Kalilauge zersetzt es in benzoësaures Kali und Allyloxydhydrat.

Benzoësaures Phenyloxyd[3]) (Benzophenid): $C_{12}H_5O.C_{14}H_5O_3$. Es ist eine feste, leicht krystallisirende Verbindung von eigenthümlichem, an Geranium erinnerndem Geruch, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether, krystallisirt aus alkoholischer Lösung und besonders schön aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in farblosen, glänzenden und harten, oft ½ Zoll langen rhombischen Prismen. Es schmilzt bei 66° C., und erstarrt bei 49° C. wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. In höherer Temperatur sublimirt es unverändert.

Das benzoësaure Phenyloxyd bildet sich auf verschiedene Weise. Die einfachste Darstellungsmethode besteht darin, dass man Benzoxylchlorid mit Phenyloxydhydrat erhitzt: $(C_{14}H_5O_2)Cl + C_{12}H_5O.HO = C_{12}H_5O.C_{14}H_5O_3 + HCl$. Dieselben wirken in der Kälte nicht auf einander ein, erst bei gelindem Erwärmen, entweicht Chlorwasserstoffsäure. Man fügt dann noch so lange Chlorbenzoyl hinzu, als eine Reaction bemerkbar ist. Leichter erfolgt die Bildung durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phenyloxyd-Natron. Die nach dem Erkalten krystallinische Masse wird mit Aetherweingeist digerirt, welcher das gebil-

---

[1]) Becker, Annalen der Chemie, Bd. 102, S. 221.

[2]) Cahours u. Hofmann, Annalen der Chemie, Bd. 102, S. 297.

[3]) Ettling, Annalen der Chemie, Bd. 53, S. 87. — Stenhouse, daselbst Bd. 53, S. 91 u. Bd. 55, S. 10. — Gerhardt u. Laurent, daselbst Bd. 75, S. 75. — List u. Limpricht, daselbst Bd. 90, S. 190.

dete benzoësaure Phenyloxyd aufnimmt, und woraus dasselbe hernach beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt. War etwas überschüssiges Chlorbenzoyl vorhanden, so bildet sich beim Ausziehen mit dem Aetherweingeist Benzoëäther, der sich beim Verdunsten der Lösung mit etwas benzoësaurem Phenyloxyd zuerst abscheidet (Laurent und Gerhardt).

Eine andere von Gerhardt beobachtete Bildung desselben erfolgt beim Erhitzen von Benzoë-Salicylsäure, die dabei in Kohlensäure und benzoësaures Phenyloxyd zerfällt.

Wie S. 65 bemerkt, bildet sich die Verbindung neben andern Producten bei trockner Destillation von benzoësaurem Kupferoxyd, und auf diese Weise ist sie überhaupt zuerst dargestellt (von Ettling). Man hielt sie früher nach der Formel: $C_{14} H_5 O_2$ zusammengesetzt, und nannte sie Benzoëoxyd oder auch Benzoyl. Trocknes benzoësaures Kupferoxyd wird in einer Retorte über freiem Feuer so lange erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, darauf das in die Vorlage übergegangene butterartige Destillat mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, um Benzoësäure und andere saure Producte zu binden, und das Ganze so lange destillirt, als mit dem Wasser noch Oeltropfen (Benzol) übergehen. Der in der Retorte bleibende Rückstand wird mit Wasser digerirt, auf ein Filter gebracht, und die auf dem Filter bleibende Masse in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich eine reichliche Menge benzoësaures Phenyloxyd in noch gefärbten Krystallen aus. Um diese rein zu erhalten, erhitzt man sie mit wenig Alkohol, welcher vorzugsweise ein beigemengtes Oel löst, und krystallisirt das Ungelöste aus heissem Alkohol um. Dieselbe Operation wird nöthigenfalls noch einige Male wiederholt.

Das benzoësaure Phenyloxyd wird durch kochende wässerige Kalilauge nicht zersetzt; erst wenn man es damit in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° bis 170° C. erhitzt, zerfällt es in benzoësaures und phenylsaures Kali. Diese Zersetzung bewirkt alkoholische Kalilauge schon in der Kälte. — Ammoniak lässt selbst in heisser alkoholischer Lösung die Verbindung unverändert. Beim Erhitzen der Mischung in einem verschlossenen Rohr entsteht Phenyloxydhydrat und Benzamid. Die nämliche Zersetzung erfolgt durch Erhitzen des benzoësauren Phenyloxyds in einem Strom von trockenem Ammoniakgas.

Fünffach-Chlorphosphor und concentrirte Phosphorsäure greifen das benzoësaure Phenyloxyd auch beim Erhitzen nicht an. Aber Schwefelsäurehydrat löst es leicht unter Zersetzung in Benzoësäure und Phenyloxydschwefelsäure.

Starke kochende Salpetersäure färbt die Verbindung gelb, aber man bemerkt kaum rothe Dämpfe. Ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt sie in nitrobenzoësaures Dinitrophenyloxyd.

Leitet man über geschmolzenes benzoësaures Phenyloxyd mehrere Tage lang Chlorgas, so erhält man ein dunkelgelbes, sehr unangenehm

riechendes, die Augen zu Thränen reizendes Gemisch von einem ölartigen und einem festen Körper. Letzterer, durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem Oel getrennt und wiederholt aus Aether umkrystallisirt, besteht aus benzoësaurem Chlorphenyloxyd, enthält aber etwas benzoësaures Di- oder Trichlorphenyloxyd beigemengt. Es scheidet sich aus der ätherischen Lösung in grossen platten Krystallen ab, die bei 84° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Es hat einen schwachen, nicht unangenehmen, dem des anderthalb Chlorkohlenstoffs ähnlichen Geruch. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es in benzoësaures und chlorphenylsaures Kali.

Die oben erwähnte ölige Substanz, von der die einfach gechlorte feste Verbindung durch Abpressen befreit ist, besteht hauptsächlich aus benzoësaurem Trichlorphenyloxyd. Doch ist dieses auch noch nicht rein dargestellt (Stenhouse).

Flüssiges Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung auf trockenes benzoësaures Phenyloxyd ein, unter reichlicher Ausgabe von Bromwasserstoff. Wenn auf weiteren Zusatz von Brom selbst beim Erwärmen keine Gasentwickelung mehr erfolgt, so hat man nach dem Erkalten eine feste Masse, aus welcher heisser Alkohol eine Substanz auszieht, die sich beim Erkalten in langen weissen, dendritisch vereinigten Nadeln absetzt. Sie ist auch in Aether löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt unter 100° C. und scheint unzersetzt sublimirbar zu sein. Diese Substanz ist keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge von benzoësaurem Mono-, Di- und Tribromphenyloxyd.

Ausserdem sind noch folgende Abkömmlinge des benzoësauren Phenyloxyds dargestellt.

Benzoësaures Dinitrophenyloxyd (Dinitrobenzophenid): $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O \cdot C_{14}H_5O_3$. Man vertheilt die Krystalle der Dinitrophenylsäure in Chlorbenzoyl, so dass sie vollständig davon benetzt werden, und erhitzt gelinde, so lange noch Salzsäure entweicht. Durch zu langes Erhitzen würde das Product weiter zerlegt werden. Man zieht alsdann die unverändert gebliebene Dinitrophenylsäure mit heissem verdünntem Ammoniak aus, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol ab, und krystallisirt aus Aether und kochendem Alkohol um. Das gebildete benzoësaure Dinitrophenyloxyd krystallisirt in gelben rhombischen Blättchen, ist in Wasser unlöslich und auch in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, in heissem Aether ziemlich leicht löslich. Kochende Kalilauge löst es zum Theil mit gelber Farbe auf.

Nitrobenzoësaures Dinitrophenyloxyd: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O \cdot C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$. — Diese von List und Limpricht beschriebene Verbindung entsteht, wenn man gepulvertes benzoësaures Phenyloxyd in ein möglichst kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln.

Schwefelsäure in kleinen Portionen einträgt. Es löst sich darin ohne Entwickelung rother Dämpfe auf, und man fährt damit so lange fort, bis die Flüssigkeit anfängt kleine gelbe Krystalle auszuscheiden. Das Ganze wird dann in eiskaltes Wasser gegossen und der entstehende reichliche gelbe Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, als es noch sauer reagirt, zuletzt mit Alkohol. Die vollständig ausgewaschene Verbindung ist weiss, in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, auch in kochendem Alkohol und Aether nur in geringer Menge löslich. Beim Erkalten dieser Flüssigkeiten scheidet es sich krystallinisch ab. Es schmilzt bei 150° C., bleibt aber nach dem Erkalten amorph und undurchsichtig, und wird erst wieder durch Erwärmen oder bei Berührung mit einem scharfen Gegenstande krystallinisch. Im Röhrchen erhitzt, verbrennt es mit schwacher Verpuffung.

Heisse alkoholische Kalilauge zerlegt es in Nitrobenzoësäure und Dinitrophenylsäure. — Es löst sich in wässerigem Schwefelammonium mit tief rother Farbe; diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade eine dunkel violette harzartige Masse, die sich in verdünnter Schwefelsäure mit Hinterlassung von Schwefel mit schöner Purpurfarbe löst.

Nitrobenzoësaures Dibromphenyloxyd: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}O.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ ist von List und Limpricht auf ähnliche Weise wie die vorige Verbindung durch Eintragen von benzoësaurem Dibromphenyloxyd in eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten, wobei sich das Product fast vollständig harzartig abscheidet. Es ist in seinen meisten Eigenschaften jener Verbindung sehr ähnlich, krystallisirt aus einer grossen Menge heissen Alkohols beim Erkalten in kleinen warzenförmig vereinigten Nadeln. Alkoholische Kalilauge zerlegt es in Nitrobenzoësäure und Dibromphenylsäure.

Benzoësaures Trinitrophenyloxyd (Trinitrobenzophenid): $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_3\end{matrix}\right\}O\,.\,C_{14}H_5O_3$. Man vertheilt Trinitrophenylsäure in ähnlicher Weise, wie S. 69 bei der entsprechenden Dinitroverbindung angegeben ist, in Chlorbenzoyl, und erhitzt. Das Product wird zunächst so lange mit kaltem Alkohol gewaschen, bis derselbe fast farblos abfliesst, und dann in kochendem Alkohol gelöst. Das Trinitrobenzophenid scheidet sich fast sogleich in goldgelben, sehr glänzenden, rhombischen Blättchen ab, die in kaltem Alkohol fast noch schwerer löslich sind als die Dinitroverbindung. Auch kalter Aether löst sehr wenig davon, heisser etwas mehr; in kochendem Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt beim Erwärmen, und erstarrt hernach krystallinisch. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich dunkel und verpufft. — Kochende Kalilauge löst es mit tief rother Farbe. Aus dieser Lösung, welche wahrscheinlich benzoësaures und trinitrophenylsaures Kali enthält, scheiden Säuren unter Entfärbung krystallinische Flocken ab (Laurent und Gerhardt).

Benzoësaures Tolyloxyd[1]: $C_{14}H_7O . C_{14}H_5O_3$, ist von Cannizaro durch Destillation äquivalenter Mengen von Chlorbenzoyl und Tolyloxydhydrat erhalten. Dabei entweicht Salzsäure und das benzoësaure Tolyloxyd destillirt als gelbliches Oel über. Dasselbe krystallisirt beim Abkühlen. Die erstarrte Masse wird zwischen Fliesspapier gepresst, dann über Benzoësäureanhydrid destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron gewaschen und rectificirt. Die übergegangene Verbindung krystallisirt beim Abkühlen in farblosen Blättern, die bei 20° C. wieder zu einem farblosen Oel schmelzen. Dasselbe bleibt meist lange flüssig und erstarrt oft erst wieder in einer Kältemischung. Es siedet bei 345° C.

Benzoësaures Lipyloxyd[2], neutrales: $(C_6H_5)O_3 . 3\,C_{14}H_5O_3$, erhält man nach Berthelot durch vierstündiges Erhitzen des weiter unten beschriebenen zweifach-basischen benzoësauren Lipyloxyds mit dem zehn- bis funfzehnfachen Gewicht Benzoësäure auf 250° C. Das Product wird auf die gewöhnliche Weise gereinigt (vergl. Bd. I, S. 955), mit etwas Aether versetzt, mit Kalkhydrat eine Zeitlang auf 100° C. erhitzt und dann mit Aether ausgezogen. Das neutrale benzoësaure Lipyloxyd setzt sich beim Verdampfen des Aethers im Wasserbade als harzartige, beinahe feste Substanz ab. Man löst es aufs Neue in Aether, versetzt diese Lösung mit Thierkohle, und verdunstet die abfiltrirte Flüssigkeit im luftverdünnten Raume. Man erhält es so in kleinen zu sammetglänzenden Büscheln vereinigten Krystallen. Man presst sie ab, löst noch einmal in Aether und lässt in einem mit Papier bedeckten Gefässe langsam verdunsten. Die Verbindung scheidet sich hierbei in schönen weissen, sehr voluminösen Nadeln ab. Sie reagirt neutral, ist fettig anzufühlen, und ziemlich leicht schmelzbar. Mit Salzsäure und Alkohol zerfällt sie in Glycerin und Benzoëäther. — Einfach-basisches benzoësaures Lipyloxyd ist nicht dargestellt.

Zweifach-basisches benzoësaures Lipyloxyd: $(C_6H_5)O_3 . \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_3 \\ 2\,HO \end{matrix}\right.$ bildet sich bei 44stündigem Erhitzen von Glycerin mit etwas überschüssiger Benzoësäure auf 120° bis 150° C., bei Anwendung von überschüssigem Glycerin durch ebenso langes Erhitzen auf 200° C., oder durch 5- bis 8stündiges Erhitzen auf 270° C. Nach 144stündigem Erhitzen der Mischung auf blos 100° C. erhält man nur wenige Tropfen der Verbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich im Verlaufe von 3 Monaten nur Spuren davon.

Die auf gewöhnliche Weise durch Kalk und Aether gereinigte Verbindung ist ein gelbliches sehr zähes Oel von bitterem aromatischem Geschmack und schwach balsamischem Geruch, welcher besonders beim Erwärmen hervortritt; sie ist äusserst leicht löslich in Aether, Alkohol und Ben-

---

[1]) Gmelin, Handbuch, Bd. 6, S. 40.

[2]) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 41, S. 290.

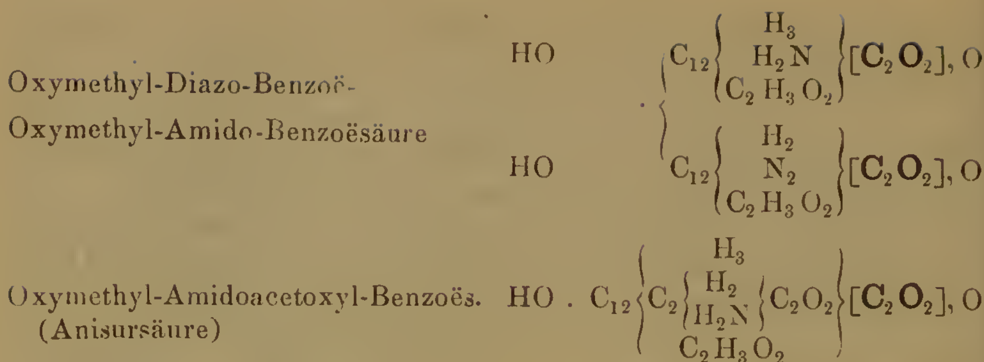
zol, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff. Sie hat 1,228 specif. Gewicht bei 16,5° C., bildet bei — 40° C. eine durchsichtige, fast feste harzartige Masse, die sich zu Fäden ausziehen lässt. — Sie fängt bei 320° C. an zu sieden, erfährt aber dabei eine Zersetzung unter Bildung von Acroleïn und Benzoësäure. — Durch heisse Kalilauge wird sie leicht verseift, durch salzsäurehaltigen Alkohol schon in der Kälte in Glycerin und Benzoëäther zerlegt. Dieselbe Zersetzung erleidet ihre alkoholische Lösung auch ohne Gegenwart von Wasser, wenn man sie 24 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, oder sie längere Zeit an feuchter Luft stehen lässt. Mit Ammoniak erzeugt sie Benzamid.

Abkömmlinge der Benzoësäure.

In dem Radical der Benzoësäure lassen sich einzelne Wasseratome, und besonders das erste, leicht durch andere Elemente wie auch durch zusammengesetzte Radicale substituiren. Die Zahl dieser zum grössten Theil direct aus der Benzoësäure dargestellten Abkömmlinge ist sehr beträchtlich, und man darf mit Gewissheit behaupten, dass sie sich mit der Zeit noch bedeutend vermehren wird. Es möge hier eine übersichtliche Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Derivate folgen.

Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}H_5[C_2O_2],O$
Chlor-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Nitrochlor-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Brom-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Jod-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\J\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Nitro-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Dinitro-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Amido-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Diamido-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(H_2N)_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Oxy-Benzoësäure	$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$
Diazo-Benzoë-, Amido-Benzoësäure .	$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}.\left\{\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\end{matrix}\right.$

Aceto-Benzoësäure (Zimmtsäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Aceto-Chlor-Benzoësäure (Chlorzimmtsäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Aceto-Nitro-Benzoësäure (Nitrozimmtsäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Amidoacetoxyl-Benzoësäure (Hippursäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Amidoacetoxyl-Nitro-Benzoësäure (Nitrohippursäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Amidoacetoxyl-Amido-Benzoësäure (Amidohippursäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxyacetoxyl-Benzoësäure (Benzoglycolsäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxypropioxyl-Benzoësäure (Benzomilchsäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxymethyl-Benzoësäure (Anissäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxymethyl-Chlor-Benzoësäure (Chloranissäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxymethyl-Brom-Benzoësäure (Bromanissäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxymethyl-Jod-Benzoësäure (Jodanissäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\J\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxymethyl-Nitro-Benzoësäure (Nitranissäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Oxymethyl-Amido-Benzoësäure (Amidoanissäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$



Oxymethyl-Diazo-Benzoë- $HO \; C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2N \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$

Oxymethyl-Amido-Benzoësäure $HO \; C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ N_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$

Oxymethyl-Amidoacetoxyl-Benzoës. (Anisursäure) $HO \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix}\right\}C_2O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$

Vorstehende Verbindungen sollen im Nachfolgenden der Reihe nach beschrieben werden.

Chlorbenzoësäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4,Cl)O_3 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Die Chlorbenzoësäure[1]) ist in ihren äussern Eigenschaften der Benzoësäure ähnlich, sie krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen weissen Nadeln, aus Alkohol in kleinen concentrisch vereinigten Prismen; schmilzt bei 140° C., sublimirt aber theilweise schon bei niedrigerer Temperatur in feinen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem, wie auch in Alkohol und Aether leicht löslich.

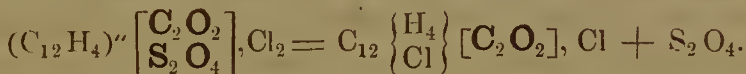
Man hat versucht, die Chlorbenzoësäure durch Behandlung der Benzoësäure mit Chlorgas (Herzog), oder mit Chlorkalk oder auch mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (Stenhouse) darzustellen. Doch hat man auf diese Weise stets ein unreines Product, ein Gemisch von Mono-, Di- und Trichlorbenzoësäure erhalten, die sich bei ihrer grossen Aehnlichkeit kaum von einander trennen lassen.

Reine Monochlorbenzoësäure ist unlängst erst von Limpricht und Uslar mittelst des Chlorids der Benzoëschwefelsäure dargestellt. Die zweibasische Benzoëschwefelsäure: $2HO \, . \, (C_{12}H_4)''\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix}, O_2$, welche durch Vereinigung von Benzoësäurehydrat mit wasserfreier Schwefelsäure ensteht, verwandelt sich durch Behandlung mit fünffach- Chlorphosphor in das zugehörende Chlorid: $(C_{12}H_4)''\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix}, Cl_2$, ein dickflüssiges Oel, welches durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig verändert wird, sich aber nicht unzersetzt destilliren lässt.

Wird dasselbe stark erhitzt, so geräth es weit über 300° C. ins Sieden, schweflige Säure wird entbunden, und in die Vorlage geht ein gelbliches Oel über, welches das Chlorid der Chlorbenzoësäure ist,

[1]) Stenhouse, Annalen der Chemie, Bd. 55, S. 1. — Limpricht und Uslar, daselbst, Bd. 102, S. 259.

und sich beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Chlorbenzoësäure spaltet. Jene Zersetzung des Chlorids der Benzoëschwefelsäure in Chlorbenzoxylchlorid und schweflige Säure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$(C_{12}H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right], Cl_2 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2], Cl + S_2O_4.$$

Aus diesem Chlorbenzoxylchlorid stellt man die Chlorbenzoësäure am Leichtesten durch Kochen mit Kalilauge und Fällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure dar. Sie setzt sich aus der heissen wässerigen Lösung in kleinen gelben Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren und durch Behandeln mit Thierkohle nicht entfärbt werden können. Man erhält sie dadurch weiss, dass man sie noch einmal an eine Base bindet, und aus dieser Salzlösung wieder mit einer stärkeren Säure abscheidet.

Die Chlorbenzoësäure wird durch fünffach Chlorphosphor wieder in Chlorbenzoxylchlorid verwandelt. — Rauchende Salpetersäure erzeugt damit Nitrochlorbenzoësäure.

Es giebt noch eine andere, mit der Chlorbenzoësäure gleich zusammengesetzte Säure, welche durch Destillation von Salicylsäure mit fünffach Chlorphosphor und Zersetzung des Chlorids mit Wasser entsteht. Man hat diese früher mit der Chlorbenzoësäure für identisch gehalten. Sie sind aber zwei wesentlich verschiedene Säuren (vergl. Salicylsäure).

Von den Salzen der Chlorbenzoësäure sind folgende dargestellt.

Das Kali- und Natronsalz hinterbleiben beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösungen als gummiartige Massen. — Das Ammoniaksalz verliert beim Verdunsten im Wasserbade viel Ammoniak, so dass der Rückstand fast reine Chlorbenzoësäure ist.

Chlorbenzoësaurer Baryt: $BaO . C_{14}(H_4, Cl)O_3 + 3 HO$, schiesst in kleinen, in Wasser leicht löslichen, nadelförmigen Krystallen an, die bei 160° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Chlorbenzoësaurer Kalk: $CaO . C_{14}(H_4, Cl) O_3 + 3 HO$, scheidet sich aus wässeriger Lösung bei gehöriger Concentration in kleinen Krystallschuppen ab; ist in Wasser leicht löslich, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Das Bleisalz fällt beim Vermischen der vorigen Verbindung mit essigsaurem Bleioxyd als weisser Niederschlag zu Boden, schmilzt bei 110° C. und wird theilweise gelb. Das Kupfersalz ist grün und in Wasser unlöslich. Das Silbersalz: $AgO . C_{14}(H_4, Cl)O_3$, ist ein weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Chlorbenzoësaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14}(H_4, Cl) O_3$, entsteht leicht durch Erhitzen der Chlorbenzoësäure mit Alkohol und Schwefelsäure, oder durch Erhitzen einer Auflösung des Chlorbenzoxylchlorids mit Alkohol. Die Mischung wird im einen, wie im andern Falle hernach mit Wasser versetzt, der dadurch ausgeschiedene Chlorbenzoësäureäther

über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. — Es ist ein, dem Benzoëäther ähnlich riechendes Liquidum, siedet bei 245° C., wird von einer Mischung aus 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. concentrirter Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung scheidet nach 24 Stunden Wasser ein Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, und wahrscheinlich aus nitrochlorbenzoësaurem Aethyloxyd besteht.

Nitrochlorbenzoësäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_3,Cl,NO_4)O_3 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ NO_4 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$. — Diese ebenfalls von Limpricht und Uslar dargestellte Säure bildet sich, wie zuvor angegeben, durch Auflösen von Chlorbenzoësäure in rauchender Salpetersäure. Die Auflösung geht ziemlich langsam von Statten. Vermischt man die Lösung nach einigen Stunden mit Wasser, so erfolgt sogleich kein Niederschlag, aber im Verlauf mehrerer Tage krystallisirt die gebildete Nitrosäure in wasserhellen Tafeln aus.

Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in Prismen. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie zunächst, und löst sich nachher bei Siedhitze auf, ohne sich beim Erkalten wieder auszuscheiden. Die trockne Säure schmilzt bei 118° C.

Das Barytsalz: $BaO.C_{14}(H_3,Cl,NO_4)O_3 + 2HO$, ist in Wasser leicht löslich, und bildet warzenförmige Krystalle, die bis 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Das Silbersalz: $AgO.C_{14}(H_3,Cl,NO_4)O_3 + HO$ (?), scheidet sich beim Vermischen der concentrirten wässerigen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd in kleinen glänzenden Blättchen ab, die Siedhitze ohne Zersetzung vertragen. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Es ist befremdend, und verdient gewiss Beachtung, dass, nachdem in der Benzoësäure bereits 1 Atom Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, es bloss der Auflösung der Chlorbenzoësäure in rauchender Salpetersäure bedarf, um noch ein zweites Wasserstoffatom gegen Untersalpetersäure auszutauschen, wohingegen, wie wir später sehen werden, die Benzoësäure selbst, um in Nitrobenzoësäure verwandelt zu werden, mit starker Salpetersäure sehr lange gekocht werden muss, und, wenn eine der Nitrochlorbenzoësäure entsprechende Dinitrobenzoësäure erzeugt werden soll, Erwärmen mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verlangt. Man sollte umgekehrt erwarten, dass die Benzoësäure viel leichter den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen NO_4 gestattete, als die Säure, welche dies Wasserstoffatom schon durch ein anderes Element substituirt enthält.

Brombenzoësäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4,Br)O_3 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$.

Die Brombenzoësäure ist zuerst von Herzog[1]) dargestellt, aber kaum weiter untersucht. Sie ist eine farblose, harte krystallinische Substanz, schmilzt bei 100° C., sublimirt bei 250° C., brennt mit grün gesäumter Flamme. Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Man erhält sie, wenn Benzoësäure mit Brom in einer verschlossenen Flasche der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird. Das überschüssige Brom wird hernach durch Erwärmen verjagt, und die hinterbleibende harte bröcklige Masse mit kohlensaurem Kali digerirt. Unter Ausscheidung eines grünlichen bromhaltigen, an der Luft verharzenden Oels löst sich darin die gebildete Brombenzoësäure auf. Diese Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und dann durch Schwefelsäure gefällt. Die ausgeschiedene Brombenzoësäure hat die obigen Eigenschaften.

Nach Peligot[2]) entsteht sie auch durch 24stündige allmälige Einwirkung von Bromdampf auf trocknes benzoësaures Silberoxyd. Die gebildete Brombenzoësäure wird aus dem Producte mit Alkohol oder Aether ausgezogen.

Sie bildet mit Basen krystallisirbare, zum Theil in Wasser leicht lösliche Salze; das Kalk-, Baryt-, Kupferoxyd-, Bleioxyd- und Quecksilberoxydulsalz sind weniger löslich. Die Bleiverbindung, durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit brombenzoësaurem Kali erhalten, bildet gelbe Krystallkörner. Das Silbersalz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich auflöslich.

Jodbenzoësäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4,J)O_3 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\J\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$.

Diese unlängst von Griess[3]) entdeckte Säure krystallisirt in dünnen perlmutterglänzenden, geschmack- und fast geruchlosen Blättchen von weisser Farbe, welche jedoch leicht einen Stich ins Röthliche annimmt. Sie ist selbst in heissem Wasser sehr schwerlöslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Von Alkohol und Aether wird sie ungemein leicht aufgenommen. Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, schmilzt sie, und verflüchtigt sich dann vollständig. Ihr Dampf reizt wie der der Benzoësäure stark zum Husten.

---

[1]) Brandes' Archiv, Bd. 23, S. 15.

[2]) Annalen der Chemie, Bd. 28, S. 246.

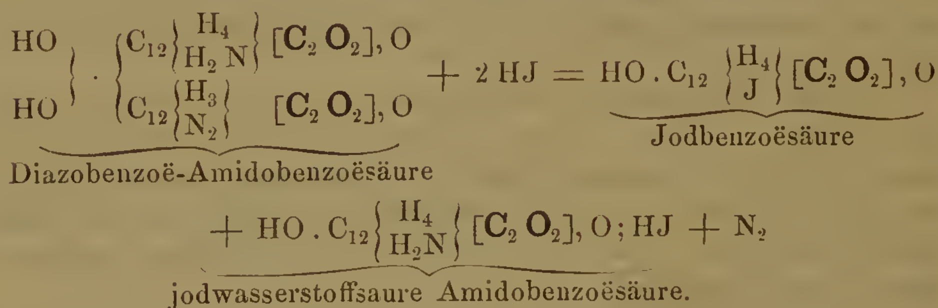
[3]) Privatmittheilung.

Die Jodbenzoësäure kann nicht direkt aus Benzoësäure und Jod dargestellt werden. Dagegen bildet sie sich mit grösster Leichtigkeit aus der weiter unten beschriebenen ebenfalls von Griess entdeckten, höchst merkwürdigen Doppelsäure, der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, durch Zersetzung mittelst Jodwasserstoffsäure.

Wird diese Doppelsäure mit wässriger Jodwasserstoffsäure gelinde erwärmt, so erfolgt sehr bald ein Aufschäumen der Masse durch entweichendes Stickgas. Dabei verschwindet jene Verbindung und es beginnt die Ausscheidung einer röthlich gefärbten krystallinischen Substanz, welche unreine Jodbenzoësäure ist. Man lässt nach dem Aufhören der Gasentwickelung erkalten, wäscht die auf einem Filter gesammelte Jodbenzoësäure mit Wasser aus und krystallisirt sie einige Male aus sehr verdünntem heissem Alkohol um.

Die erste Mutterlauge, aus welcher anfänglich die unreine Jodbenzoësäure sich abgeschieden hatte, enthält jodwasserstoffsaure Amidobenzoësäure, welche man beim Verdampfen derselben in schönen Nadeln krystallisirt erhält.

Obige Bildung der Jodbenzoësäure vollzieht sich nach folgender Gleichung:

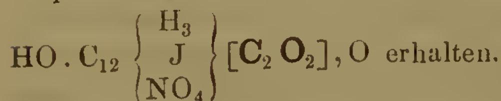


$$\underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}.\left\{\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}\;[C_2O_2],O\end{matrix}\right.}_{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure}} + 2\,HJ = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\J\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Jodbenzoësäure}}$$

$$+ \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O;HJ}_{\text{jodwasserstoffsaure Amidobenzoësäure.}} + N_2$$

Der Process besteht demnach ganz einfach in einer Substitution der beiden Stickstoffatome der Jodbenzoësäure durch die Elemente von 1 At. Jodwasserstoff.

Die Zersetzungsproducte und die Salze der Jodbenzoësäure sind von Griess noch nicht genauer untersucht. Durch Behandlung mit starker Salpetersäure hat derselbe daraus Nitrojodbenzoësäure:



$$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\J\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$$ erhalten.

Jodbenzoësaures Silberoxyd: $AgO.C_{14}(H_4,J)\,O_3$ ist ein weisser amorpher Niederschlag; fällt beim Vermischen der neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd nieder.

Nitrobenzoësäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4,NO_4)O_3 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Die Nitrobenzoësäure, zuerst von Mulder dargestellt, und Benzoësalpetersäure genannt, ist der Benzoësäure sehr ähnlich; sie bildet farblose Krystallblättchen, lässt sich unzersetzt verflüchtigen, und sublimirt in feinen Nadeln. Ihre Dämpfe riechen stechend und reizen zum Husten. Sie ist in kaltem Wasser wenig (in 400 Thln. von 10° C.), in kochendem leicht (in 10 Thln.) löslich. Noch leichter wird sie von Alkohol und Aether gelöst. Erhitzt man eine grössere Menge Nitrobenzoësäure mit Wasser, als sich darin lösen kann, so schmilzt der Ueberschuss unter dem siedenden Wasser zu einem Oele, welches beim Erkalten zu einer harten und spröden krystallinischen Masse erstarrt. Die Benzoësäure schmilzt unter gleichen Verhältnissen nicht. Wird die Nitrobenzoësäure für sich erhitzt, so schmilzt sie erst bei 127° C. Schon bei 110° C. fängt sie an zu sublimiren.

Man kann die Nitrobenzoësäure durch Kochen der Benzoësäure mit sehr concentrirter Salpetersäure darstellen, doch ist diese Operation sehr zeitraubend. Nach Gerland bedarf es achttägigen Kochens mit einer Salpetersäure von 1,49 specif. Gewicht, um die Benzoësäure vollständig in die Nitroverbindung zu verwandeln. Viel rascher erreicht man dies nach Gerland's Angabe durch Behandlung der Benzoësäure[1]) mit Salpeter und Schwefelsäure.

Die Benzoësäure wird in einer Reibschale mit dem doppelten Gewicht Salpeter gemengt, und darauf dieser Mischung eine dem Gewicht des Salpeters gleichen Menge englischer Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt. Die sogleich eintretende Zersetzung ist von Wärmeentwickelung begleitet, ohne dass jedoch salpetrige Säure in erheblicher Menge frei wird. Um sicher zu sein, dass sie vollständig ist, erhitzt man noch die festgewordene Masse in einer Abrauchschale bis zum Erweichen. Die gebildete Nitrobenzoësäure wird dann durch Krystallisation aus Wasser von dem sauren schwefelsauren Kali getrennt. Von allen Methoden verdient diese den Vorzug. — Bei kleineren Mengen kann man das Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse fortsetzen, welches durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure befördert wird; beim ruhigen Stehen erhärtet dann zuerst das Kalisalz in dem unteren Theile der Schale, von dem die Nitrobenzoësäure als ölige Flüssigkeit abgegossen werden kann. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie vollkommen rein.

Voit empfiehlt, geschmolzene Benzoësäure in kleinen Portionen in ein Gemisch von 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Sal-

[1]) Gerland, Annalen der Chemie. Bd. 91. S. 186.

petersäure von 1,5 specif. Gewicht einzutragen und dann eine halbe Stunde lang gelinde zu erwärmen. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich hernach reine Nitrobenzoësäure aus, welche frei von Dinitrobenzoësäure ist.

Nitrobenzoësäure bildet sich ausserdem noch unter verschiedenen Umständen aus vielen andern Körpern, z. B. durch Kochen der Zimmtsäure, des Zimmtöls und des Cumylwasserstoffs (Cumols) mit concentrirter Salpetersäure (s. Bd. I, S. 491), auf gleiche Weise auch aus dem Drachenblut, ferner aus der Nitrohippursäure durch Kochen mit Salzsäure, auch aus dem Aldehyd der Nitrobenzoësäure durch verschiedene Oxydationsmittel.

Sie wird von Salpetersäure schon in der Kälte, wie auch von Schwefelsäurehydrat ohne Zersetzung gelöst, und daraus durch Wasser wieder gefällt. — Fünffach Chlorphosphor verwandelt sie bei gelindem Erwärmen in Nitrobenzoxylchlorid, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphoroxychlorid. — Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung geht sie unter Ausscheidung von Schwefel in Amidobenzoësäure über. Beim Durchgang durch den thierischen Organismus nimmt sie Amidoessigsäure auf und verwandelt sich damit in Nitrohippursäure, die nachher mit dem Harn secernirt wird.

Wasserfreie Nitrobenzoësäure[1]) (Nitrobenzoësäureanhydrid): $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$. — Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man 8 Thle. trocknes und feingepulvertes nitrobenzoësaures Natron mit 1 Thl. Phosphoroxychlorid in einem Kolben mischt, und die Mischung bei einer Temperatur von 150° C. einige Zeit sich selbst überlässt, bis der Geruch nach Nitrobenzoxylchlorid verschwunden ist (vergl. S. 59). Das Product wird hernach mit kaltem Wasser gewaschen, welches phosphorsaures Natron und Chlornatrium auszieht. Es hinterbleibt die gebildete wasserfreie Nitrobenzoësäure als weisse, in siedendem Alkohol und kochendem Aether fast unlösliche Masse, die weniger leicht schmilzt als das Nitrobenzoësäurehydrat, und sich beim Waschen mit Wasser sehr rasch in dieses verwandelt, weshalb man sie noch nicht im ganz reinen Zustande hat darstellen können.

Nitrobenzoë-Benzoësäure: $C_{14}(H_4,NO_4)O_3 . C_{14}H_5O_3$, ist beständiger als die vorige Verbindung; sie wird leicht durch Vermischen von 5 Thln. Benzoxylchlorid mit 7 Thln. getrockneten nitrobenzoësauren Natrons erhalten. Die Einwirkung geht bei gelindem Erwärmen vollständig vor sich, und man erhält ein in der Wärme syrupartiges, nach dem Erkalten festes Product. Man erwärmt es mit wenig Wasser, um die Masse aufzuweichen, wäscht mit verdünntem kohlensaurem Natron. und löst den pulverigen Rückstand nach dem Trocknen in einer sehr

[1]) Gerhardt, Annalen der Chemie, Bd. 87, S. 158.

kleinen Menge heissen Alkohols, woraus sich die Nitrobenzoë-Benzoësäure beim Erkalten krystallinisch abscheidet.

Die nitrobenzoësauren Salze sind denen der Benzoësäure sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch von ihnen dadurch, dass sie beim Erhitzen verpuffen.

Das Kali- und Natronsalz sind schwer krystallisirt zu erhalten. Sie liefern beim Erhitzen Nitrobenzol. — Das durch Auflösen der Säure in kaltem Ammoniak dargestellte neutrale Ammoniaksalz verliert beim Erwärmen leicht die Hälfte des Ammoniaks und verwandelt sich in saures Salz: $H_4NO . C_{14}(H_4,NO_4)O_3 + HO . C_{14}(H_4,NO_4)O_3$, welches beim Verdunsten der Lösung in weissen glänzenden Nadeln anschiesst. Durch anhaltendes Erhitzen des schmelzenden sauren Salzes verwandelt es sich unter Verlust von Wasser theilweise in Nitrobenzamid, zuweilen zerlegt es sich dabei unter Explosion.

Nitrobenzoësaurer Baryt: $BaO . C_{14}(H_4,NO_4)O_3 + 4 HO$, durch Kochen der Säure mit Wasser erhalten, worin überschüssiger kohlensaurer Baryt suspendirt ist, schiesst beim Erkalten der Lösung in schönen glänzenden Krystallen an, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Die Strontianverbindung scheidet sich in büschelförmig vereinigten Nadeln aus, die auf 2 Atome des Salzes 5 Atome Krystallwasser enthalten, welches bei 150° C. fortgeht. — Das Kalksalz bildet kleine weisse, wenig glänzende Krystalle mit 2 Atomen Krystallwasser, welches zwischen 130° und 190° C. entweicht. Es ist leicht in Wasser löslich, schmilzt über 190° C.

Nitrobenzoësaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 3 [C_{14}(H_4,NO_4)O_3]$ fällt beim Vermischen von Eisenchloridlösung mit einer heissen wässerigen Lösung von Nitrobenzoësäure als voluminöses fleischfarbenes Pulver von obiger Zusammensetzung nieder. Es ist selbst in kochendem Wasser unlöslich.

Nitrobenzoësaures Manganoxydul: $MnO . C_{14}(H_4,NO_4)O_3$, ist in Wasser löslich und bildet farblose Krystalle mit 4 Atomen Wasser, wovon 2 Atome beim Erhitzen bis 100° C., die beiden andern zwischen 115° und 130° C. fortgehen. Bei 115° C. fängt es an sich gelb zu färben. — Das Zinksalz krystallisirt mit 5 Atomen Wasser.

Nitrobenzoësaures Bleioxyd. Beim Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd entstehen nach Mulder zwei Salze, von denen das eine löslich, das andere schwer löslich ist. Wird die kochendheiss gesättigte wässrige Lösung der Nitrobenzoësäure mit Bleiessig (basisch-essigsaurem Bleioxyd) versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, so bilden sich in der Flüssigkeit schon bei 90° C. sternförmige Krystalle, deren Menge allmälig so zunimmt, dass das Ganze dadurch zu einer weissen Masse gesteht. Diese sind neutrales nitroben-

zoësaures Bleioxyd. — Auf Zusatz von mehr Bleiessig fällt ein basisches Salz nieder.

Nitrobenzoësaures Kupferoxyd: $CuO . C_{14} (H_4, NO_4) O_3 + HO$. Die heisse wässerige Lösung der Säure, mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, lässt beim Erkalten jenes Salz als blaues schwerlösliches Pulver fallen. Es verliert bei 130° C. das Krystallwasser und zugleich etwas Säure. — Das Cadmiumsalz: $CdO . C_{14}(H_4, NO_4)O_3 + 4 HO$, durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Cadmiumoxyd erhalten, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in glimmerglänzenden Schuppen ab, die in siedendem Alkohol nur wenig löslich sind.

Nitrobenzoësaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}(H_4, NO_4)O_3$. In der wässerigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes bringt salpetersaures Silberoxyd einen weissen Niederschlag hervor, der beim Waschen mit Wasser durch das Filter geht. Man bringt ihn aufs Filter, presst ohne auszuwaschen aus, und löst in siedendem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in perlglänzenden Blättchen. Wird das trockne Salz in einer Röhre bis auf 250° C. erhitzt, so zersetzt es sich unter Explosion.

Nitrobenzoësaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{14} (H_4, NO_4) O_3$, erhält man nach Chancel[1]) leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine kochende Auflösung von Nitrobenzoësäure in Holzgeist. Wenn eine gewisse Menge Holzgeist verkocht ist, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere aus dem gebildeten nitrobenzoësauren Methyloxyd besteht. Diese gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aus der oberen Flüssigkeitsschicht, einer Lösung dieser Verbindung in Holzgeist, wird dieselbe durch Wasser gefällt. Man reinigt das Product durch Schütteln zuerst mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser, und schliesslich durch Umkrystallisiren der ausgepressten Substanz aus Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether.

Aus diesen Flüssigkeiten, worin das nitrobenzoësaure Methyloxyd nur wenig löslich ist, scheidet es sich beim Verdunsten in kleinen weissen, fast undurchsichtigen Krystallen, geraden rhombischen Säulen, ab. Es besitzt einen sehr schwachen aromatischen Geruch, schmilzt bei 70° C., siedet bei 279° C., ist in Wasser unlöslich.

Nach Bertagnini erhält man die Verbindung leicht auch durch Auflösen von Nitrobenzoxylchlorid in Holzgeist.

Ammoniak verwandelt sie in Nitrobenzamid, Schwefelwasserstoff in amidobenzoësaures Methyloxyd.

Nitrobenzoësaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{14} (H_4, NO_4) O_3$. Wird aus einer kochenden alkoholischen Lösung der Nitrobenzoësäure durch Einleiten von Salzsäuregas genau auf dieselbe Weise dargestellt,

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 72, S. 275.

wie bei der Methyloxydverbindung angegeben ist. Auch kann man es durch Zersetzung des Nitrobenzoxylchlorids in Alkohol oder durch allmäliges Eintragen von benzoësaurem Aethyloxyd in eine Mischung von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure erhalten.

Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders heissen, oder in einer Mischung von Alkohol und Aether leicht löslich, und krystallisirt daraus in sehr schönen, wasserhellen Säulen. Es hat einen angenehmen aromatischen, an Erdbeeren erinnernden Geruch, schmeckt frisch und schwach bitter, schmilzt bei 42° C., siedet bei 300° C. — In seinem chemischen Verhalten stimmt es ganz mit der vorigen Verbindung überein.

Dinitrobenzoësäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_3,NO_4)_2O_3 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}],O.$

Die Dinitrobenzoësäure[1]) ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser in grösserer Menge löslich, sie scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in dünnen Nadeln ab. In Alkohol und Aether löst sie sich leichter, besonders in den heissen Flüssigkeiten, und setzt sich daraus beim Erkalten in farblosen spiegelnden Blättchen, beim langsamen Verdunsten in kurzen stark glänzenden Säulen ab. Auch warme Salpetersäure löst sie in bedeutender Menge, beim Erkalten scheidet sie sich in harten glänzenden Krystallen wieder aus. Sie schmilzt bei gelindem Erwärmen, und lässt sich unzersetzt sublimiren. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gelinder Wärme aufgelöst, in höherer Temperatur zersetzt.

Man erhält die Dinitrobenzoësäure durch Erhitzen von Benzoësäure mit einer Mischung von starker Salpetersäure und Schwefelsäure. Diese Mischung wird auf 50° bis 60° C. erhitzt und dann in dieselbe geschmolzene Benzoësäure in kleinen Stücken eingetragen, welche sich unter schwacher Gasentwickelung darin auflöst. Nachdem die Lösung vollständig erfolgt ist, erwärmt man gelinde, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, lässt dann erkalten, und giesst Wasser hinzu (Cahours). Nach Voit ist zur vollständigen Umwandlung der Benzoësäure in die Dinitrosäure sechsstündiges Erhitzen jener Mischung nothwendig. — Die durch das Wasser in gelben Flocken abgeschiedene Dinitrobenzoësäure wird beim Waschen weiss. Man presst sie zwischen Fliesspapier, und reinigt sie durch ein- oder zweimalige Krystallisation aus kochendem Alkohol.

Durch Schwefelwasserstoff wird sie, am besten in ammoniakalischer Lösung, in Diamidobenzoësäure verwandelt.

Ihre Salze sind wenig untersucht. Ihre Verbindungen mit Kali,

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 25, S. 30, u. Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 241. — Voit, Annalen der Chemie, Bd. 99, S. 104.

Natron und Ammoniak sind leicht löslich und krystallisirbar. — Das Barytsalz, durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhalten, setzt sich beim Erkalten der filtrirten Lösung in gelblichen Krystallwarzen ab. — Das Blei- und Silbersalz sind wenig löslich.

Dinitrobenzoësaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14} H_3 (NO_4)_2 O_3$, entsteht, wenn man Dinitrobenzoësäure in heissem Alkohol bis zur Sättigung auflöst; nach einiger Zeit scheidet es sich als Oel ab, dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrt, und welches beim Erkalten erstarrt. Viel rascher geschieht die Aetherificirung der Dinitrobenzoësäure, wenn man jener Lösung noch etwas Schwefelsäure hinzufügt. Noch beigemengte unveränderte Säure wird dem Product durch Waschen mit warmer Lösung von kohlensaurem Natron leicht entzogen.

Der Dinitrobenzoëäther ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen seideglänzenden Nadeln.

Von heisser concentrirter Kalilauge wird er leicht zersetzt; durch Digeriren mit Ammoniak verwandelt er sich in Dinitrobenzamid. Bei Behandlung mit Schwefelammonium scheidet sich viel Schwefel aus, und beim Verdunsten des Filtrats bleibt eine krystallinische Masse, die schwer rein darzustellen und von welcher noch nicht festgestellt ist, ob sie, wie zu vermuthen, diamidobenzoësaures Aethyloxyd enthält.

Amidobenzoësäure.

Ist 1845 von Zinin dargestellt und Benzaminsäure genannt, mit welchem wenig passenden Namen sie auch gegenwärtig noch fast allgemein bezeichnet wird.

Zusammensetzung: $HO . C_{14} (H_4, H_2N) O_3 = HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O$.

Die Amidobenzoësäure [1]) scheidet sich aus der heiss gesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen, aus dünnen Nadeln bestehenden Wärzchen oder Kügelchen ab, und stellt nach dem Trocknen ein weisses, scheinbar amorphes Pulver dar. Wird sie mit Kalilauge zur Trockne verdampft, und aus dem wieder gelösten Salze durch Essigsäure gefällt, so erhält man sie in grösseren harten Krystallen, welche in der Mutterlauge klar und durchsichtig bleiben, aber beim Trocknen an der Luft mit Beibehaltung ihrer Form und Härte undurchsichtig werden.

Sie besitzt einen intensiv säuerlich-süssen Geschmack, keinen Geruch, ist in kaltem Wasser ziemlich (mehr als die Benzoësäure und Nitrobenzoësäure), in siedendem Wasser, wie auch in Alkohol und Aether

[1]) Zinin, Journ. f. pr. Chem. Bd. 36, S. 93. — Chancel, Compt. rend. de l'Acad. Bd. 28, S. 422. — Gerland, Annalen der Chemie, Bd. 86, S. 143 ff. und Bd. 91, S. 185. — Voit, daselbst. Bd. 99, S. 100. — Cahours, daselbst, Bd. 109, S. 12. — Schiff, Journ. f. pr. Chem. Bd. 70, S. 282.

sehr leicht löslich. Ihre Lösungen reagiren sauer und werden an der Luft allmälig zersetzt.

Zur Darstellung der Amidobenzoësäure dient hauptsächlich die Nitrobenzoësäure; auch lässt sie sich aus dem Nitrobenzoëäther und Nitrobenzamid gewinnen. Nach Zinin wird eine alkoholische Lösung der Nitrobenzoësäure erst mit Ammoniak und darauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man erhitzt sie alsdann, während beständig Schwefelwasserstoffgas hindurchstreicht, in einer tubulirten Retorte im Wasserbade zum Kochen, wobei sie anfangs eine dunkelolivengrüne Farbe annimmt; später erfolgt eine reichliche Ausscheidung von Schwefel. Um vollständige Umwandlung der Nitrosäure in die Amidoverbindung zu bewirken, muss man das in der abgekühlten Vorlage condensirte Destillat, alkoholische Schwefelammoniumlösung, einige Male in die Retorte zurückgiessen und auf's Neue Schwefelwasserstoff einleiten. Sie darf als beendet angesehen werden, wenn eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser gekocht und klar abfiltrirt, auf Zusatz von Salzsäure in der Kälte keine Nitrobenzoësäure mehr fallen lässt.

Nach beendeter Zersetzung wird der flüssige Retorteninhalt von dem auf dem Boden befindlichen Schwefel behutsam abgegossen, mit Wasser vermischt und gekocht, wobei Schwefelammonium, Ammoniak und Alkohol entweichen und Schwefel sich abscheidet. Sie wird darauf filtrirt und rasch auf ein möglichst geringes Volumen eingeengt. Die erkaltete Masse, amidobenzoësaures Ammoniak, wird nun mit starker Essigsäure (nicht Salzsäure oder Schwefelsäure) übersättigt, und der dicke gelbliche Brei von Amidobenzoësäure, wozu das Ganze erstarrt, auf ein Filter gebracht. Wenn Nichts mehr abtropft, wird der feste Rückstand zwischen Fliesspapier abgepresst, darauf wieder in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle versetzt und kochend heiss filtrirt. Beim Erkalten setzt sich dann reine Amidobenzoësäure, wie vorhin angegeben, in Warzen ab.

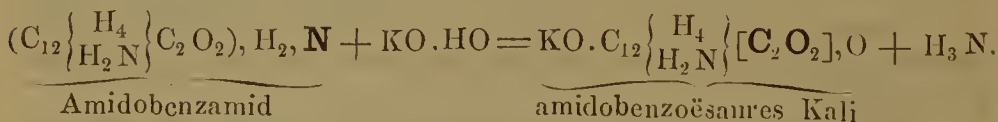
Nach Gerland gelangt man einfacher und rascher auf folgende Weise zum Ziele. Die Nitrobenzoësäure wird in verdünntem wässerigem Ammoniak gelöst, diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und unter fortwährendem Einleiten dieses Gases bei möglichstem Luftabschluss gekocht. Nach beendeter Umwandlung wird sie von dem abgeschiedenen Schwefel abgegossen, rasch eingedampft und mit Essigsäure versetzt. Die ausgeschiedene Amidobenzoësäure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser auch ohne Thierkohle leicht rein erhalten.

Das zweckmässigste Verfahren zur Umwandlung der Nitrobenzoësäure in die Amidosäure ist von Schiff angegeben. Man reibt in einer geräumigen Porzellanschale Nitrobenzoësäure mit etwa der doppelten Gewichtsmenge Eisenfeilspähnen zusammen, übergiesst das Gemisch mit so viel Essigsäure, dass das Ganze zu einem dicken Brei wird, und erhitzt gelinde. Nach stattgehabter Reaction wird die überschüssige Essig-

säure auf dem Wasserbade verdunstet, darauf die trockne Masse fein gepulvert und daraus die Amidobenzoësäure mit Kalilauge ausgezogen. Diese alkalische Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft, und dann die Amidosäure, wie vorhin, mit Essigsäure ausgefällt; hernach durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die noch in der essigsauren Mutterlauge enthaltene Säure lässt sich auf die Weise gewinnen, dass man sie zur Trockne bringt und dann mit wenig absolutem Alkohol auszieht.

Auch der Nitrobenzoëäther lässt sich durch Zusammenreiben mit der doppelten Gewichtsmenge Eisenfeilspähne und Mischen in einer Retorte mit Essigsäure zur Breiconsistenz in Amidobenzoëäther verwandeln. Bei gelindem Erwärmen des Gemisches tritt sogleich eine Reaction ein, die überschüssige Essigsäure geht in die Vorlage über, und es bleibt zuletzt eine schwarzbraune Masse zurück, die aus amidobenzoësaurem Aethyloxyd und essigsaurem Eisenoxyd besteht. Wird die Masse darauf mit warmem absolutem Alkohol ausgezogen und der Alkohol abgedunstet, so bleibt jener Aether als dickflüssiges gelbes Oel zurück. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt er sich und erzeugt amidobenzoësaures Kali, woraus dann die Säure auf angegebene Weise abgeschieden wird (Schiff).

Wird Nitrobenzamid: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}C_2O_2), H_2, \mathbf{N}$ in siedender wässeriger Lösung mit Schwefelammonium behandelt, so verwandelt es sich in Amidobenzamid: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2), H_2, \mathbf{N}$ (Chancel's Carbanilamid); aus diesem erhält man durch anhaltendes Kochen mit starker Kalilauge ebenfalls amidobenzoësaures Kali:



$$\underbrace{(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2), H_2, \mathbf{N}}_{\text{Amidobenzamid}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}],O}_{\text{amidobenzoësaures Kali}} + H_3N.$$

Die Amidobenzoësäure reiht sich sowohl hinsichtlich ihrer rationellen Zusammensetzung wie auch nach ihrem chemischen Verhalten an die früher beschriebenen Amidosäuren, die Amidoessigsäure (Bd. I, S. 662), Amidopropionsäure (Bd. I, S. 785) und Amidocapronsäure (Bd. I, S. 894). Sie besitzt wie diese nur sehr schwach saure Eigenschaften, und vereinigt sich ebenfalls mit den starken Säuren zu salzartigen Verbindungen, in denen sie als Basis fungirt. Offenbar ist es das den Wasserstoff in dem Benzoësäureradikal ersetzende Amid, welches die sauren Eigenschaften dieser Säure so weit abschwächt, dass das resultirende Substitutionsproduct fast mehr die Eigenschaft einer Basis als die einer Säure zeigt.

Sie wird von concentrirter Schwefelsäure leicht zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, die bis zum Kochen erhitzt werden kann, ohne dass sie sich zersetzt. Dieselbe erstarrt beim Erkalten zu einem Netzwerk von

demantglänzenden Nadeln. — Gewöhnliche Salpetersäure, selbst kochende, scheint sie nicht zu verändern; rauchende Säure löst sie dagegen mit blutrother Farbe auf, die Mischung erwärmt sich, und färbt sich beim Kochen unter Ausgabe von salpetrigsauren Dämpfen pomeranzengelb. — Dieselbe Veränderung bewirkt salpetrige Säure bei anhaltendem Einleiten in die heisse concentrirte wässerige Lösung. Das Product ist die Oxybenzoësäure: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$. — Salpetrige Säure, in eine alkoholische Lösung der Amidobenzoësäure geleitet, bewirkt die Ausscheidung einer gelben Substanz, welche als eine zweibasische Doppelsäure zu betrachten ist, aus 1 Atom Amidobenzoësäure und 1 Atom Diazobenzoësäure bestehend:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} . \left\{\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O. \end{matrix}\right.$$

Durch anhaltendes Kochen ihrer verdünnten wässerigen Lösung mit Braunstein wird daraus unter gleichzeitiger Bildung einer rothen Substanz Benzoësäure regenerirt. Rascher bewirkt übermangansaures Kali diese Umwandlung. Ein Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure zerstört die Verbindung unter Entbindung von Kohlensäure und anderen Gasen. — Chlorgas, in eine heisse Lösung der Amidobenzoësäure geleitet, so lange das Gas noch absorbirt wird und die Flüssigkeit nicht darnach riecht, verwandelt die Säure ebenfalls vollständig in Benzoësäure.

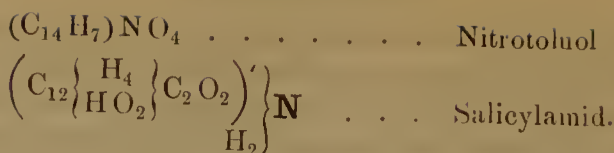
Beim Erhitzen schmilzt die Amidobenzoësäure zu einer klaren Flüssigkeit, bläht sich bei steigender Temperatur auf, und stösst weisse, zum Husten reizende, der Benzoësäure ähnlich riechende Dämpfe aus. Es hinterbleibt eine voluminöse, leicht verbrennliche Kohle. Ein Theil der Säure sublimirt hierbei unzersetzt.

Wird Amidobenzoësäure mit überschüssigem Kalihydrat in einer kleinen Retorte erhitzt, so fangen erst bei ziemlich starker Hitze Dämpfe von brenzlichem Geruch an zu entweichen, die reich an Ammoniak sind, aber kein Anilin enthalten. Erst wenn die Temperatur beinahe Glühhitze erreicht hat, sind unter den Zersetzungsproducten kleine Mengen von Anilin zu entdecken. Durch dieses Verhalten unterscheidet sie sich wesentlich von der isomeren Carbanilidsäure (Anthranilsäure), welche schon bei gelindem Erhitzen mit Kalihydrat geradeauf in Kohlensäure und Anilin zerfällt.

Die Amidobenzoësäure ist mit verschiedenen anderen Körpern isomer, deren Zahl mit der Zeit sich voraussichtlich noch vermehren wird. Bis jetzt kennt man folgende isomere Verbindungen:

$HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$ . . . . Amidobenzoësäure

$HO . \left(\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N\Big)[C_2O_2], O$ . . . Carbanilidsäure


$(C_{14}H_7)NO_4$ . . . . Nitrotoluol

$\left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} C_2O_2 \right)' \left. \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} N$ . . . Salicylamid.

Verbindungen der Amidobenzoësäure. Wie schon oben bemerkt, vereinigt sich die Amidobenzoësäure sowohl mit Basen wie mit den stärkeren Säuren zu salzartigen Verbindungen, von denen folgende besonders studirt sind.

Amidobenzoësaures Natron: $NaO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3$ wird erhalten, wenn man aus der heissen wässerigen Lösung des Barytsalzes den Baryt durch eine gerade hinreichende Menge schwefelsaures Natron fällt, und das Filtrat bis zur Trockne verdunstet. Das Natronsalz ist in Wasser so leicht löslich, dass es daraus nur schwer krystallisirt. Vermischt man aber jene concentrirte Salzlösung mit absolutem Alkohol, so scheidet es sich als dicker Brei aus, der aus kleinen Krystallnadeln besteht. Nach dem Abpressen zwischen Papier und Trocknen bei 100° C. hat es obige Zusammensetzung.

Das Ammoniaksalz, durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhalten, ist bis jetzt noch nicht krystallisirt dargestellt.

Amidobenzoësaurer Baryt: $BaO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3$ (bei 100° C.) entsteht nach Voit, wenn man die wässerige Lösung der unten beschriebenen salzsauren Amidobenzoësäure mit kohlensaurem Baryt bis zum Verschwinden der sauren Reaction digerirt. Wird darauf die heiss filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so setzt sich das Salz bei einer gewissen Concentration in grossen, blass-röthlich gefärbten Prismen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren, auch nach Zusatz von Thierkohle, nicht vollkommen farblos zu erhalten sind.

Amidobenzoësaurer Strontian: $SrO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3 + 2HO$. Wird die wässerige Lösung des Barytsalzes mit einer angemessenen Menge Schwefelsäure vermischt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Strontianhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und verdunstet, so setzt sich das Strontiansalz in schwach röthlichen Prismen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weiss sind. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, verliert das Krystallwasser bei 100° C.

Amidobenzoësaurer Kalk: $CaO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3$. Salzsaure Amidobenzoësäure wird mit Kalkmilch gekocht und das Filtrat verdunstet. Es scheidet sich dann aus der concentrirten Flüssigkeit in feinen weissen, an der Luft roth werdenden Nadeln ab.

Amidobenzoësaure Magnesia: $MgO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3 + 7HO$, aus dem Barytsalz durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurer Magnesia dargestellt, schiesst aus der eingedampften Flüssigkeit in grossen,

durchsichtigen sechsseitigen Säulen an. Es zersetzt sich rasch an der Luft, verliert bei 100° C. alles Krystallwasser.

Amidobenzoësaures Kupferoxyd: $CuO . C_{14}(H_4, H_2N) O_3$, schlägt sich beim Vermischen der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd als malachitgrünes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in stärkeren Säuren lösliches Salz nieder.

Amidobenzoësaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}(H_4, H_2N) O_3$, wie das Kupfersalz mit salpetersaurem Silber erhalten, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich bald in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Es wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Amidobenzoësaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{14}(H_4, H_2N) O_3$. Die Amidobenzoësäure ist direkt noch nicht ätherificirt worden. Doch erhält man zusammengesetzte Aether derselben leicht aus den correspondirenden Aetherarten der Nitrobenzoësäure durch Reduction mittelst Schwefelwasserstoffs oder mit Eisenfeile und Essigsäure.

Das amidobenzoësaure Methyloxyd, welches durch Behandlung des nitrobenzoësauren Methyloxyds mit Schwefelammonium erhalten wird, ist ein bräunliches, nach dem Reinigen farbloses Oel, dessen Eigenschaften und chemisches Verhalten, namentlich auch gegen Säuren, mit denen der folgenden Verbindung übereinstimmen.

Amidobenzoësaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14}(H_4, H_2N) O_3$. — Nitrobenzoëäther verwandelt sich bei Behandlung mit Schwefelammonium in eine röthliche Flüssigkeit, die grösstentheils aus dem Amidobenzoëäther besteht. Unverändert gebliebene kleine Mengen der ersten Verbindung werden durch Kochen mit Salzsäure getrennt, in welcher nur das amidobenzoësaure Aethyloxyd löslich ist. Dasselbe scheidet sich hernach auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak wieder aus. Man wäscht es mit vielem Wasser, und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. — Eine andere Darstellungsmethode ist S. 86 angegeben.

Es ist ein in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliches, farbloses Oel mit deutlich basischen Eigenschaften; es vereinigt sich mit Säuren zu bestimmten, meist gut krystallisirbaren Verbindungen. Kalilauge, selbst concentrirte, wirkt in der Kälte nicht darauf ein; beim Kochen wird es dadurch in Alkohol und amidobenzoësaures Kali zerlegt. Wässeriges Ammoniak verwandelt es allmälig in Amidobenzamid.

Die salzsaure Verbindung: $C_4H_5O . C_{14}(H_4, H_2N) O_3, HCl$, schiesst aus der Auflösung des Amidobenzoëäthers in heisser Salzsäure bei langsamem Verdunsten unter einer Glocke mit Aetzkalk in Krystallen an. Nach dem Abpressen derselben und Wiederauflösen in siedendem starkem Alkohol krystallisirt sie bei allmäliger Verdunstung in schönen, wenig gefärbten Prismen. — Mischt man die concentrirte Lösung dieser Verbindung mit starker Platinchloridlösung, so scheidet sich bald das Platindoppelsalz: $C_4H_5O . C_{14}(H_4, H_2N) O_3, HCl + PtCl_2$ als krystallinischer Niederschlag aus. Dasselbe krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in siedendem

Alkohol in orangefarbenen Prismen. — Das amidobenzoësaure Aethyloxyd verhält sich demnach ganz wie ein Ammoniak, und verdankt diesen Charakter offenbar dem Amidatom, welches im Radikal der Benzoësäure den Wasserstoff vertritt.

Der Amidobenzoëäther löst sich sehr leicht auch in Salpetersäure von mittlerer Concentration. Man erhält daraus bei gleicher Behandlung, wie vorhin, die Verbindung: $C_4H_5O . C_{14}(H_4, H_2N)O_3, HO . NO_5$, in dünnen, verwachsenen Prismen krystallisirt.

Schwefelsäure-Amidobenzoësäure: $2\left(HO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3\right)$, $2HO . S_2O_6 + 3HO$. Eine heisse Auflösung von trockner Amidobenzoësäure in concentrirter Schwefelsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Netzwerk von demantglänzenden, wenig gefärbten Nadeln von obiger Zusammensetzung. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol leicht farblos erhalten, erfährt dadurch jedoch immer eine partielle Zersetzung. Sie hält sich an der Luft unverändert; ihre wässerige Lösung besitzt einen intensiv süssen Geschmack. Nach Vermischen und Eindampfen mit Kalilauge, wie auch beim Kochen mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Blei entstehen amidobenzoësaure und schwefelsaure Salze.

Salpetersaure Amidobenzoësäure: $HO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3, HO . NO_5$, scheidet sich aus der Auflösung der Amidobenzoësäure in warmer, von salpetriger Säure freier Salpetersäure während des Erkaltens in kleinen Schüppchen aus. Wird die überschüssige Salpetersäure verjagt und der Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man sie in glänzenden, an der Luft unveränderlichen Blättchen. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure: $HO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3 . HCl$. Wird reine Amidobenzoësäure in überschüssiger siedender Salzsäure gelöst, und dieser Lösung Alkohol zugesetzt, so krystallisirt die Verbindung bei allmäligem Erkalten in feinen, nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier seideglänzenden Nadeln aus. Sie ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich, in salzsäurehaltigem Wasser wenig löslich, schmilzt bei gelinder Wärme.

Versetzt man die Auflösung der Amidobenzoësäure in Salzsäure mit Platinchlorid in geringem Ueberschuss, so löst sich beim Erwärmen Alles leicht auf, besonders nach Zusatz von Alkohol. Beim nachherigen Verdunsten scheidet sich das Platindoppelsalz: $HO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3, HCl + PtCl_2$ bald in goldgelben seideglänzenden Nadeln, bald als bräunliche, aus strahlig gruppirten Nadeln bestehende halbkugelige Masse aus, je nachdem die Verdunstung rascher und langsamer stattfindet, und je nach dem Verhältniss, in welchem die Lösung Wasser und Alkohol enthält.

Bromwasserstoff-Amidobenzoësäure: $HO . C_{14}(H_4, H_2N)O_3$, HBr, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich, krystallisirt in feinen

Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser.

Diamidobenzoësäure.[1])

Zusammensetzung: $HO.C_{14}H_3(H_2N)_2O_3 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$

Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung beim Verdunsten erst im Wasserbade, hernach über Schwefelsäure in grünlich gefärbten Nadeln, löst sich in Alkohol und Aether, besonders leicht in Wasser, ist geschmacklos, reagirt neutral, schmilzt und schwärzt sich bei 195° C.

Man stellt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung der Dinitrobenzoësäure nach dem S. 85 bei der Amidobenzoësäure beschriebenen Verfahren dar. Wird die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, dann mit Salzsäure übersättigt, und heiss filtrirt, so scheidet sich aus dem Filtrat nach einiger Zeit salzsaure Diamidobenzoësäure in grünen Krystallen ab. Man verwandelt dieselbe in die schwefelsaure Verbindung, und zersetzt diese durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt in schwefelsauren Baryt und Diamidobenzoësäure, welche beim Verdunsten des Filtrats wie angegeben krystallisirt.

Die Benzoësäure hat nach Austausch von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Atome Amid ihre sauren Eigenschaften ganz verloren. Die Diamidobenzoësäure ist nicht mehr, wie die einfach amidirte Säure fähig, sich überhaupt noch mit Basen zu verbinden, und führt daher den Namen einer Säure mit Unrecht. Dagegen verbindet sie sich leicht mit Säuren zu meist gut krystallisirenden Salzen, worin sie als zweisäurige Basis fungirt. Von diesen sind folgende bekannt.

Salzsaure Diamidobenzoësäure: $HO.C_{14}H_3(H_2N)_2O_3, 2\,HCl$. Man erhält die reine Substanz am Einfachsten aus der bei Bereitung der Diamidobenzoësäure erhaltenen noch unreinen Verbindung durch Auflösen in wenig Wasser und Vermischen mit concentrirter Salzsäure. Es scheiden sich dadurch entweder sogleich weisse Nadeln ab, oder es entsteht ein flokiger Niederschlag, der sich bald in dieselben Nadeln verwandelt. — Die salzsaure Diamidobenzoësäure ist sehr leicht in Wasser, wie auch in Alkohol und Aether löslich, in Salzsäure wenig löslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen an der Luft unter Abscheidung schwarzer Flocken. Die trockne Verbindung schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich später unter Sublimation von Salmiak.

Eine Doppelverbindung von Platinchlorid: $HO.C_{14}H_3(H_2N)_2O_3, 2\,HCl + 2\,PtCl$ scheidet sich nicht unmittelbar beim Vermischen der wässerigen, alkoholischen oder ätherischen Lösungen aus, sondern setzt

[1]) Voit, Annalen der Chemie, Bd. 99, S. 106.

sich erst beim Verdunsten der Lösungen über Schwefelsäure in braun gefärbten Krusten ab, die nach dem Trocknen ein grauweisses Pulver geben.

Schwefelsaure Diamidobenzoësäure: $HO.C_{14}H_3(H_2N)_2O_3, 2HO.S_2O_6$, setzt sich aus der Auflösung der salzsauren Verbindung in verdünnter Schwefelsäure beim Concentriren dieser Lösung in bräunlich gefärbten Tafeln und Blättern ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblos erhalten werden. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Die Lösungen sind leicht zersetzbar und erscheinen im durchfallenden Lichte bräunlich gelb, im reflectirten grasgrün.

Die salpetersaure Diamidobenzoësäure, durch wechselseitige Zersetzung der schwefelsauren Verbindung mit salpetersaurem Baryt erhalten, schiesst in dunkel gefärbten Krystallen an.

Die essigsaure Diamidobenzoësäure, auf gleiche Weise mittelst essigsauren Baryts dargestellt, zersetzt sich beim Abdampfen der Lösung unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Beim weiteren Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisiren bräunlich gefärbte Prismen heraus. — Das oxalsaure Salz krystallisirt in braunen Nadeln.

Oxybenzoësäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}H_5O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$ — Sie ist mit der Salicylsäure isomer, und steht zur Benzoësäure in dem nämlichen Verhältnisse, wie die Milchsäure zur Propionsäure.

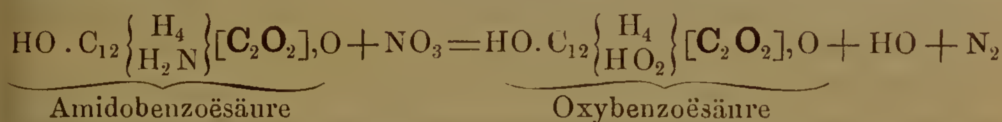
Die Oxybenzoësäure[1]) zeigt in ihren Eigenschaften mehrfache Aehnlichkeit mit der Benzoësäure; sie ist eine feste, flüchtige, krystallinische Säure, in kaltem Wasser und Alkohol nur wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, und setzt sich aus diesen stark sauer reagirenden Lösungen beim Erkalten oder Verdunsten als farbloses krystallinisches Pulver ab. Sie ist an der Luft unveränderlich, schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt unverändert über. Schon beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sie sich mit den Wasserdämpfen, und setzt sich dann an kalten Gegenständen als stark glänzende, weisse Krystallnadeln ab.

Zu ihrer Darstellung empfiehlt Gerland folgendes Verfahren. Man leitet einen Strom salpetriger Säure, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt, durch die heisse concentrirte wässerige Lösung der Amidobenzoësäure, so lange noch Bläschen von Stickgas entweichen. Die Reaction ist besonders anfangs sehr lebhaft, und die sogleich sich dunkelroth färbende Flüssigkeit schäumt in Folge der reichlichen Stickgasentwickelung. Beim Erkalten krystallisirt die gebildete Oxybenzoësäure

[1]) Gerland, Annalen der Chemie, Bd. 91, S. 189.

dunkel gefärbt aus. Thierkohle entzieht ihrer heissen wässerigen Lösung den Farbstoff vollständig.

Jene Umwandlung der Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure besteht darin, dass die beiden Wasserstoffatome des Amids der Amidobenzoësäure durch die drei Sauerstoffatome der salpetrigen Säure, das eine zu Wasser, das andere zu HO_2 oxydirt wird, welches letztere die Stelle des Amids einnimmt, während gleichzeitig beide Stickstoffatome, sowohl dasjenige des Amids wie das der salpetrigen Säure gasförmig entweichen:



$$\underbrace{HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Amidobenzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Oxybenzoësäure}} + HO + N_2$$

Wendet man bei obiger Darstellung der Oxybenzoësäure statt der concentrirten Lösung der Amidobenzoësäure eine verdünnte Lösung an, so erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure einen Theil derselben zwar auch in Oxybenzoësäure verwandelt, aber der grösste Theil geht in einen rothen harzartigen Körper über, welcher, wie es scheint, hauptsächlich aus der weiter unten zu beschreibenden Doppelsäure, der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure besteht. Es bedarf, um dieses Harz in Oxybenzoësäure überzuführen, einer sehr lange anhaltenden Einwirkung von salpetriger Säure, und ist daher dessen Bildung möglichst zu vermeiden.

Die Salze der Oxybenzoësäure sind noch wenig untersucht; mit Alkalien geht sie leicht lösliche, schwer zu krystallisirende Verbindungen ein; die mit den alkalischen Erden sind schwerer löslich und krystallisiren; die mit den Oxyden der schweren Metalle sind in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich in Säuren. — Das Bleisalz: $PbO \,.\, C_{12}H_5O_5$ scheidet sich beim Vermischen von oxybenzoësaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd als weisser Niederschlag aus.

Die Oxybenzoësäure unterscheidet sich von der isomeren Salicylsäure äusserlich schon dadurch, dass sie bei Weitem nicht so leicht und so schön krystallisirt, und dass sie Eisenchloridlösung nicht wie diese violett färbt. Nur in ihrem Verhalten beim Erhitzen stimmt sie mit derselben überein, da sie bei raschem starkem Erhitzen, vollständiger noch bei der Destillation mit Kalkhydrat in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure zerfällt.

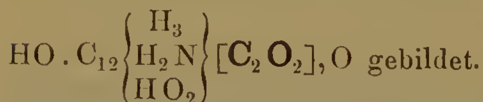
Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Oxybenzoësäure von Salpetersäure viel leichter angegriffen wird, als die Benzoësäure. Uebergiesst man jene mit Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung unter Entbindung von salpetriger Säure. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade bleibt eine gelbe Masse zurück, die sich leicht in heissem Wasser löst. Diese Substanz ist die:

Nitrooxybenzoësäure[1]): $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$. Sie schiesst beim Verdunsten der wässerigen Lösung in schönen Krystallen an, die dem rhombischen System angehören. Ihre wässerige, stark sauer reagirende Lösung ist auch bei starker Verdünnung intensiv gelb gefärbt, und besitzt einen widrig bittern Geschmack.

Durch Einwirkung noch stärkerer Salpetersäure auf die Oxybenzoësäure entstehen weitere Substitutionsproducte, in denen zwei oder selbst drei Atome Untersalpetersäure an Stelle von eben soviel Wasserstoffatomen enthalten sind. Diese verpuffen beim Erhitzen sehr heftig.

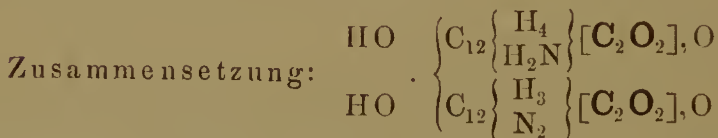
Die Nitrooxybenzoësäure ist eine einbasische Säure, und vereinigt sich mit Basen zu meist krystallisirbaren Salzen. Besonders das Kalisalz: $KO . C_{14}(H_4, NO_4)O_5$ lässt sich leicht und schön krystallisirt erhalten. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich aber in kochendem Wasser, und setzt sich daraus beim Erkalten in schönen goldglänzenden Prismen ohne Krystallwasser ab. Es hat äusserlich grosse Aehnlichkeit mit dem trinitrophenylsauren Kali. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit schwacher Verpuffung.

Schwefelammonium bewirkt eine Zersetzung der Nitrooxybenzoësäure, wobei sich Schwefel absetzt. Das Product ist noch nicht untersucht: wahrscheinlich wird hierbei Amidooxybenzoësäure:



$HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2N \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$ gebildet.

Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.



Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right. . \left\{\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O \end{matrix}\right.$

Diese von Griess[2]) entdeckte, höchst merkwürdige Doppelsäure ist eins der ersten Beispiele, die uns in unzweideutiger Weise lehren, dass der Stickstoff nicht bloss wie gewöhnlich dreiatomig ist, sondern auch einatomig sein kann. Zwei Stickstoffatome nehmen darin nicht nur dieselbe Stelle ein, welche in der primären Benzoësäure von zwei Wasserstoffatomen ausgefüllt wird, sondern wir können sie direct auch durch zwei Atome einatomiger Radicale, z. B. durch 2 Atome Wasserstoff, oder durch ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff u. a. m. wieder substituiren.

Die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure bildet krystallinische Körner oder mikroskopische Nadeln von tief orangegelber Farbe. Sie ist geruch-

[1]) Gerland, a. a. O.

[2]) Privatmittheilung.

und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren, besonders in der Wärme; doch kann sie aus diesen Lösungen nicht wieder unverändert abgeschieden werden. Sie löst sich ebenfalls leicht in kalter Kalilauge und Ammoniak, und fällt auf Zusatz von einer Säure als gelbe gelatinöse Masse nieder, welche dieser Beschaffenheit wegen schwer auszuwaschen und zu trocknen ist. Sie verträgt eine Temperatur von 100° C., ohne zersetzt zu werden; stärker erhitzt, schmilzt sie, und noch ehe die Temperatur 200° C. erreicht hat, zerlegt sie sich mit schwacher Verpuffung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

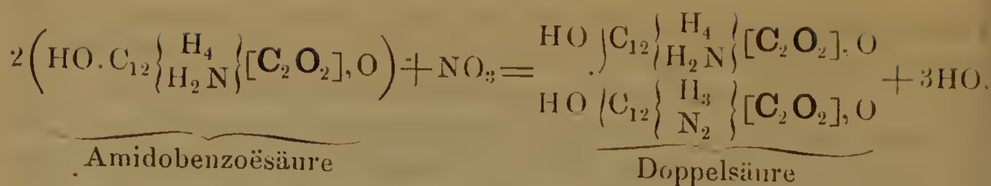
Diese Doppelsäure bildet sich aus der Amidobenzoësäure unter fast denselben Umständen, unter denen sich daraus die Oxybenzoësäure erzeugt, nämlich durch Zersetzung derselben mittelst salpetriger Säure. Ob die eine oder die andere entsteht, hängt bloss von dem Lösungsmittel ab, in welchem man die Benzaminsäure der Einwirkung der salpetrigen Säure darbietet. Aus wässeriger Lösung erhält man Oxybenzoësäure, aus alkoholischer Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Die Darstellung der letzteren gelingt nach Griess Versuchen am Besten auf folgende Weise.

Man leitet in die kalte alkoholische Lösung der Amidobenzoësäure einen Strom von salpetrigsaurem Gas, welches davon vollständig absorbirt wird. Alsbald beginnt die gebildete Doppelsäure als gelbe krystallinische Masse sich abzuscheiden, deren Menge mehr und mehr zunimmt. Sobald man sieht, dass der Niederschlag sich nicht vermehrt, muss der Gasstrom unterbrochen werden, da längeres Einleiten eine weitere Veränderung derselben zur Folge haben würde, die sich durch Wiederauflösen des Niederschlages und Entwickelung von Stickgas kund giebt. So lange noch jener Niederschlag sich vermehrt, ist nicht die geringste Entbindung von Stickgas wahrzunehmen, wodurch sich diese Reaction auch äusserlich wesentlich von derjenigen unterscheidet, welche die Bildung von Oxybenzoësäure zur Folge hat.

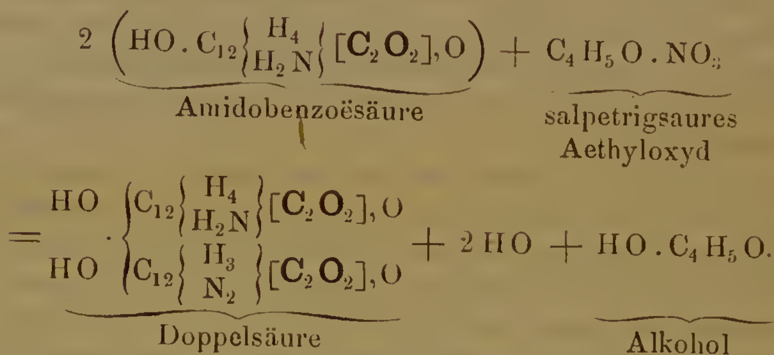
Eine zweite sehr bemerkenswerthe Darstellungsmethode der Doppelsäure gründet sich auf die Beobachtung, dass ebenso wie die freie salpetrige Säure, auch die zusammengesetzten Aetherarten derselben auf die Amidobenzoësäure wirken. Vermischt man eine alkoholische Lösung der letzteren mit salpetrigsaurem Aethyloxyd, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen die erzeugte Diazobenzoë-Amidobenzoësäure sofort in kleinen Krystallnadeln ab.

Zur vollständigen Reindarstellung der auf die eine oder andere Weise gewonnenen Doppelsäure genügt es, sie auf einem Filter so lange mit Alkohol zu waschen, bis derselbe nichts mehr daraus aufnimmt.

Jene Bildungsweisen erhalten durch folgende Gleichungen einen sehr einfachen symbolischen Ausdruck:



$$2\left(HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\right)+NO_3=\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\end{matrix}+3HO.$$

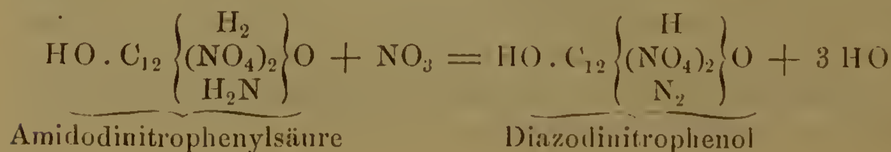


$$2\left(HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\right)+C_4H_5O.NO_3$$

$$=\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\end{matrix}+2HO+HO.C_4H_5O.$$

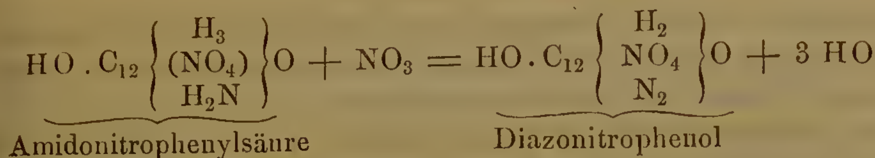
Letztere Bildungsweise mittelst des salpetrigsauren Aethyloxyds gewinnt ein ganz besonderes Interesse noch dadurch, dass sie ein neues Argument gegen die gewiss irrige Vorstellung derjenigen Chemiker liefert, welche der Ansicht sind, dass das salpetrigsaure Aethyloxyd die Nitroverbindung des Aethyls $(C_4H_5)NO_4$ sei und dieselbe Zusammensetzungsweise habe, welche man dem Nitrobenzol: $(C_{12}H_5)NO_4$ und ähnlichen Verbindungen zuschreibt. Wäre diese Ansicht richtig, so würde man erwarten dürfen, dass auch das Nitrobenzol in alkoholischer Lösung jene Doppelsäure in dem nämlichen Sinne wie das salpetrigsaure Aethyloxyd erzeugen würde, was indessen nicht geschieht.

Noch ein anderer Punkt ist bei obiger Bildungsweise der Doppelsäure als auffallend hervorzuheben, nämlich dass es nicht gelingt, die Diazobenzoësäure allein aus der Amidobenzoësäure zu gewinnen, während doch, wie Griess gefunden hat, andere Amidoverbindungen unter gleichen Verhältnissen ohne Weiteres die reinen Diazoverbindungen liefern. Es sei hier nachträglich bemerkt, dass es Griess[1]) unlängst gelungen ist, die Amidodinitrophenylsäure (Pikraminsäure), die Amidonitrophenylsäure und die Amidochlornitrophenylsäure in alkoholischer Lösung durch Behandlung mit salpetriger Säure in die höchst merkwürdigen, zum Theil sehr explosiven Diazoverbindungen: das Diazodinitrophenol, Diazonitrophenol und Diazochlornitrophenol zu verwandeln:

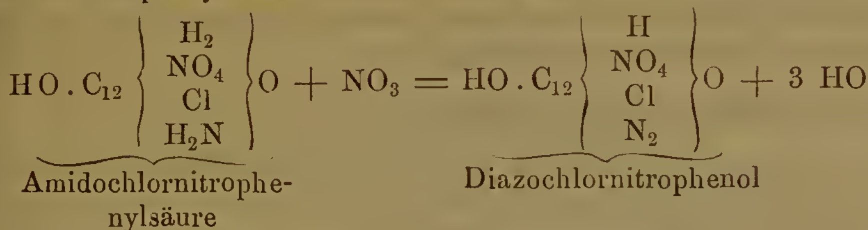


$$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O+NO_3=HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O+3HO$$

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 201 ff.



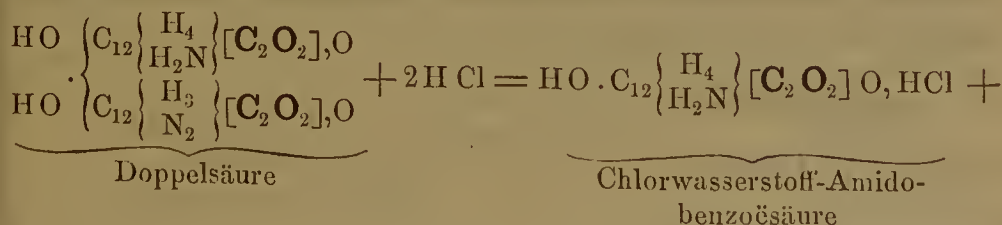
$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)\\H_2N\end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidonitrophenylsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_4\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazonitrophenol}} + 3\,HO$$



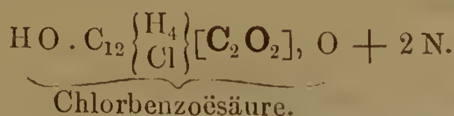
$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_4\\Cl\\H_2N\end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidochlornitrophenylsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\NO_4\\Cl\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazochlornitrophenol}} + 3\,HO$$

Bei dieser Einwirkung von salpetriger Säure auf die amidirten Abkömmlinge der Phenylsäure hat Griess niemals der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ähnliche Doppelsäuren, sondern stets nur die reinen Diazoverbindungen erhalten. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist schwer anzugeben. Leichter lässt sich schon erklären, wie es kommt, dass salpetrige Säure aus alkoholischer Lösung der Amidobenzoësäure die Doppelsäure, und nicht Oxybenzoësäure erzeugt. Man kann sich wenigstens vorstellen, dass der Alkohol durch seine Verwandtschaft zum Wasser auf jene Art der Zersetzung, bei welcher 3 Atome Wasser entstehen, prädisponirend wirkt. Indessen sind von Griess und von Schmitt neuerdings Fälle beobachtet, wo amidirte Säuren auch in wässeriger Lösung zu Diazosäuren werden, woraus hervorgeht, dass es die Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser allein nicht ist, welche die Bildung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure bedingt.

Verwandlungen der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Sie erweisst sich durch ihr Verhalten gegen verschiedene Agentien als eine sehr unbeständige Verbindung, und erleidet unter dem Einfluss derselben mehrfache, zum Theil sehr interessante Zersetzungen. Mit starker Salzsäure erhitzt, spaltet sie sich unter Bildung von salzsaurer Amidobenzoësäure und von Monochlorbenzoësäure, während der Stickstoff gasförmig entweicht. Aehnliche Zersetzungen bewirken Brom- und Jodwasserstoffsäure, wobei Brom- und Jodbenzoësäure entstehen.



$$\underbrace{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}.\left\{\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\end{matrix}\right.}_{\text{Doppelsäure}} + 2\,HCl = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure}} +$$

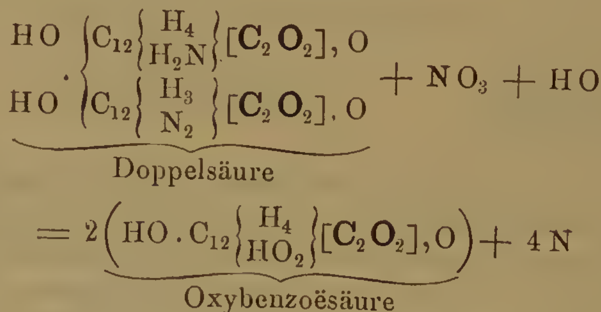


$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\,O}_{\text{Chlorbenzoësäure.}} + 2\,N.$$

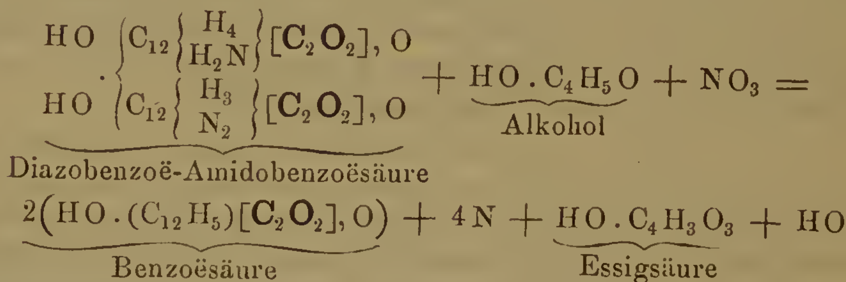
Chlor, Brom und Jod zerstören die Verbindung unter Bildung mannigfacher Substitutionsproducte der Benzoësäure. — Rauchende

Salpetersäure bewirkt Zersetzung unter Feuererscheinung; gewöhnliche concentrirte Salpetersäure verwandelt sie unter Entbindung reichlicher rother Dämpfe in Trinitrooxybenzoësäure.

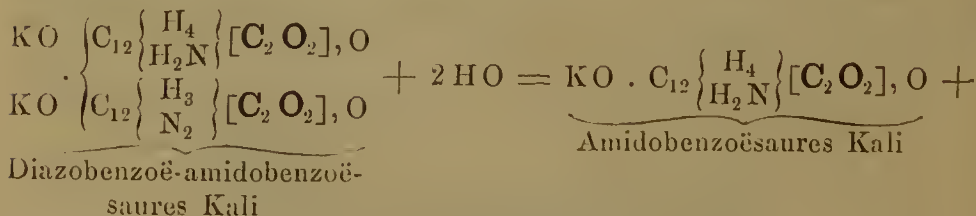
Wird salpetrige Säure in Wasser geleitet, worin die Doppelsäure suspendirt ist, so löst sich diese unter Entwickelung von Stickgas und Bildung von Oxybenzoësäure allmälig auf:

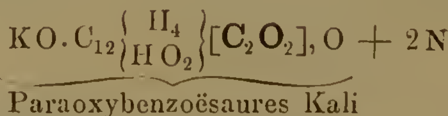


Eine andere Zersetzung bewirkt die salpetrige Säure, wenn die Diazobenzoë - Amidobenzoësäure sich in Alkohol suspendirt befindet. Auch in diesem Falle löst sich letztere bei längerem Einleiten des Gases unter Entbindung von Stickgas auf, aber statt der Oxybenzoësäure wird Benzoësäure regenerirt, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Oxydation des Alkohols zu Aldehyd oder Essigsäure:



Durch heisse wässerige Kalilauge wird die Doppelsäure oder vielmehr das sogleich entstehende Kalisalz unter Aufnahme der Elemente von 2 Atomen Wasser rasch zerlegt in Amidobenzoësäure und eine mit der Oxybenzoësäure isomere Säure (Paraoxybenzoësäure), welche Griess nicht für identisch mit dieser erachtet:





Diazobenzoë-Amidobenzoësaure Salze. Die Säure ist nicht

als zweibasische Säure, sondern als eine Doppelsäure zu betrachten, worin jeder der beiden Bestandtheile für sich ein Basisatom sättigt. Wäre sie eine zweibasische Säure, so würde sie, wie alle zweibasischen Säuren, ebenso leicht saure, wie neutrale Salze bilden. Es ist jedoch Griess nicht gelungen, ein saures Salz zu erzeugen. Von den neutralen Verbindungen hat derselbe folgende untersucht:

Das Kalisalz: $\frac{KO}{KO} \cdot \left\{\begin{matrix} C_{14}(H_4, H_2N)O_3 \\ C_{14}(H_3N_2)O_3 \end{matrix}\right.$ erhält man durch Sättigen von kalter wässeriger Kalilauge mit der Säure, und Eindampfen der filtrirten Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure. Aus kaltem Wasser umkrystallisirt, stellt es eine gelblich-weisse krystallinische Masse dar. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung erfährt beim Erhitzen die vorhin besprochene Zersetzung in amidobenzoësaures und paraoxybenzoësaures Kali. Im trocknen Zustande lässt es sich, ohne zersetzt zu werden, auf 200° C. erhitzen.

Das Natron- und Ammoniumoxydsalz verhalten sich der Kaliverbindung ganz gleich. — Das Barytsalz erhält man durch Fällen der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum als gelblich-weisses amorphes Pulver.

Das Silbersalz: $\frac{AgO}{AgO} \cdot \left\{\begin{matrix} C_{14}(H_4, H_2N)O_3 \\ C_{14}(H_3N_2)O_3 \end{matrix}\right.$ scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als rothgelber Niederschlag aus.

Die Aether der Doppelsäure sind bis jetzt aus der freien Säure noch nicht direkt gewonnen, sondern nur durch Behandlung der Aether der Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure erhalten.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Methyloxyd: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix} C_{14}(H_4, H_2N)O_3 \\ C_{14}(H_3N_2)O_3 \end{matrix}\right.$ erhält man leicht, wenn man in eine alkoholische Lösung von amidobenzoësaurem Methyloxyd salpetrige Säure leitet, in nadelförmigen Krystallen abgeschieden, die zur vollständigen Reinigung noch aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Es setzt sich daraus in stumpfen lanzettförmigen Krystallen von gelber Farbe ab, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, schmilzt bei gelindem Erwärmen, lässt sich jedoch nicht unzersetzt verflüchtigen.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Aethyloxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix} C_{14}(H_4, H_2N)O_3 \\ C_{14}(H_3N_2)O_3 \end{matrix}\right.$ wie der vorige Aether aus amidobenzoësaurem Aethyloxyd dargestellt und gereinigt, krystallisirt in goldglänzenden haarfeinen Nadeln. Es stimmt in seinen sonstigen Eigenschaften mit der Methylverbindung überein. Beide erfahren unter den Einflüssen der verschiedenen Agentien ähnliche Veränderungen, wie vorhin von der freien Säure angegeben ist.

Zimmtsäure.

Acetobenzoësäure. — Zusammensetzung: $HO . C_{18} H_7 O_3 = HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4 H_3 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], O$.

Die Zimmtsäure[1]) steht zur Benzoësäure in dem nämlichen Verhältniss, wie die Angelikasäure zur Propionsäure und die Oelsäure zur Palmitinsäure. Sie findet sich im Perubalsam, Tolubalsam, und besonders reichlich im flüssigen Storax. Ausserdem entsteht sie aus anderen Verbindungen durch verschiedene chemische Processe.

Sie ist der Benzoësäure sehr ähnlich, und oft mit dieser verwechselt worden; sie setzt sich aus den Lösungsmitteln in farblosen perlglänzenden Blättchen oder in rhombischen Säulen ab, ist geruchlos, hat wenig Geschmack, schmilzt bei 137° C. (Herzog), bei 129° C. (E. Kopp), siedet bei 290° C. (Herzog), zwischen 300° und 304° C. (E. Kopp), und destillirt unverändert über. Bei etwas niederer Temperatur sublimirt sie in glänzenden Blättchen, jedoch viel schwieriger als die Benzoësäure. Ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. Sie hat 1,195 specif. Gewicht, ist in kaltem Wasser sehr wenig, leicht in kochendem Wasser löslich, eben so in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung röthet Lakmus.

Von der so ähnlichen Benzoësäure lässt sie sich besonders dadurch leicht unterscheiden, dass sie beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure, oder mit Bleisuperoxyd und Wasser oder auch mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure Benzoëaldehyd liefert.

Für die Darstellung der Zimmtsäure ist der flüssige Storax das bei Weitem ergiebigste Material. Derselbe enthält neben einem Harz als Hauptbestandtheile freie Zimmtsäure und zimmtsaures Styryloxyd (Styracin). Erstere wird leicht von verdünnter Natronlauge, auch schon von kohlensaurem Natron aufgelöst, letzteres erfordert zur Umwandlung in Zimmtsäure und Styryloxydhydrat längeres Kochen mit starker Natronlauge. Will man beide neben einander gewinnen, so verfährt man am besten auf die Bd. I, S. 512 beschriebene Weise. Man erwärmt den flüssigen Storax mit dem 5- bis 6fachen Gewichte verdünnter Natronlauge, bis das darin unlösliche zimmtsaure Styryloxyd farblos geworden ist, filtrirt die Lösung ab, kocht sie eine Zeitlang, um den aufgelösten Styrylwasserstoff (Styrol, Bd. 1, S. 506) auszutreiben, und fällt nach dem Erkalten die Zimmtsäure durch Salzsäure aus.

Um zugleich auch die Zimmtsäure zu gewinnen, welche im flüssigen Storax an Styryloxyd gebunden vorhanden ist, übergiesst man nach

---

[1]) Dumas und Peligot, Annalen der Chemie, Bd. 14, S. 86. — Fremy, daselbst, Bd. 30, S. 330. — Simon, daselbst, Bd. 31, S. 265. — Stenhouse, daselbst, Bd. 55, S. 1. — Plantamour, daselbst, Bd. 30, S, 341. — E. Kopp. Journal für praktische Chemie, Bd. 27, S. 280; Bd. 41, S. 425. — Löwe, daselbst, Bd. 66, S. 187.

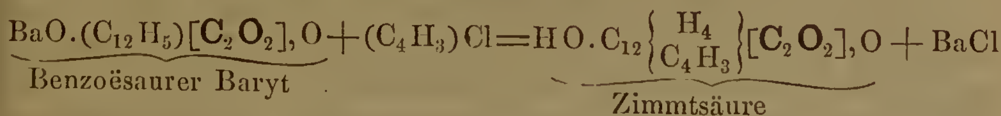
Löwe den Storax in einer eisernen Schale mit concentrirter Sodalösung und fügt so viel zuvor gelöschten Aetzkalk hinzu, als ohngefähr nöthig ist, um die angewandte Soda in Aetznatron zu verwandeln. Das Ganze wird 8 Stunden lang unter öfterer Ergänzung des verdampfenden Wassers gekocht, und darauf mit etwa der doppelten Menge kochenden Wassers übergossen. Wenn sich nach ruhigem Stehen die unlösliche Masse abgesetzt hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit abgehoben und das Auswaschen mit heissem Wasser noch einige Male wiederholt. Der Rückstand wird darauf in gleicher Weise immer unter Zusatz von neuer Soda und Aetzkalk noch viermal oder so oft behandelt, als Salzsäure in einer Probe der gelblichen Lösung noch einen erheblichen Niederschlag hervorbringt.

Die so gesammelten, mit einander gemengten Flüssigkeiten werden mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, die gefällte noch unreine Zimmtsäure abfiltrirt, ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgepresst. Zur weiteren Reinigung löst man sie in heissem kohlensaurem Natron auf, fällt wieder mit Salzsäure, wäscht gut aus und trocknet bei 100° C. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird sie schliesslich vollends gereinigt. — Man gewinnt auf diese Weise nach Löwe aus dem flüssigen Storax gegen 23 Procent reiner Zimmtsäure.

Aus dem Peru- oder Tolubalsam erhält man die Zimmtsäure durch öfter wiederholtes Auskochen mit Kalkmilch oder mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, Ausfällen mit Salzsäure u. s. f.

Sie bildet sich ausserdem aus dem Zimmtsäurealdehyd, dem ätherischen Zimmtöle, und dem Zimmtsäure-Alkohol (Styron) durch verschiedene Oxydationsmittel, auch aus dem zimmtsauren Styryloxyd (Styracin) und zimmtsauren Tolyloxyd (Cinnamein) durch Erhitzen mit starker Kalilauge, am Besten durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

Eine sehr bemerkenswerthe Bildungsweise, welche für die Richtigkeit der Annahme einen Hauptbeweis liefert, dass die Zimmtsäure acetylirte Benzoësäure sei, ist kürzlich von Harnitz-Harnitzky[1]) beobachtet. Derselbe fand, dass das von ihm entdeckte Acetylchlorür: $C_4H_3Cl = (C_2H_3)C_2, Cl$, welches man nach ihm durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyd erhält, beim Erhitzen mit benzoësaurem Baryt in hermetisch verschlossener Röhre auf 100° C., sich mit diesem in Zimmtsäure und Chlorbarium umwandelt:

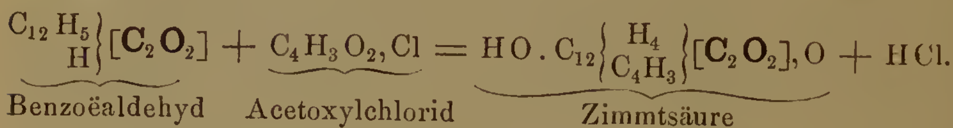


$$\underbrace{BaO.(C_{12}H_5)[C_2O_2],O}_{\text{Benzoësaurer Baryt}} + (C_4H_3)Cl = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Zimmtsäure}} + BaCl$$

Eine ähnliche, jedoch weniger einfache Entstehung der Zimmtsäure aus dem Benzoësäurealdehyd ist schon früher von Bertagnini[2]) beobachtet.

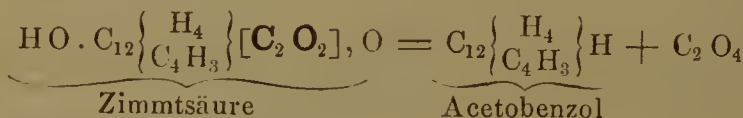
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 111, S. 192.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 100, S. 125.

achtet. Dieselbe erfolgt, wenn man ein Gemisch äquivalenter Mengen von trocknem Benzoëaldehyd und Acetoxylchlorid 12 bis 15 Stunden in einer verschlossenen Glasröhre auf 120° bis 130° C. erhitzt. Beim nachherigen Oeffnen der Röhre entweicht ein Strom Chlorwasserstoffsäuregas, und aus der zurückbleibenden zähen Masse zieht kochendes Wasser Zimmtsäure aus. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzoëaldehyd}} + \underbrace{C_4H_3O_2,Cl}_{\text{Acetoxylchlorid}} = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Zimmtsäure}} + HCl.$$

Verwandlungen der Zimmtsäure. Die Zimmtsäure, in Dampfform durch eine mit Glasstückchen gefüllte dunkelglühende Röhre geleitet, zerfällt in ganz ähnlicher Weise, wie unter gleichen Verhältnissen die Benzoësäure, nämlich in Kohlensäure und den Bd. I, S. 507 beschriebenen Kohlenwasserstoff, das Cinnamol, welcher, wie dort erwähnt, mit dem im flüssigen Storax enthaltenen Styrol identisch ist. Wenn, wie kaum zu bezweifeln ist, diese Zersetzung in demselben Sinne vor sich geht, wie die der Benzoësäure in Kohlensäure und Benzol, so würde jenes Cinnamol als Acetobenzol: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}H$ anzusprechen sein.



$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Zimmtsäure}} = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}H}_{\text{Acetobenzol}} + C_2O_4$$

Die nämliche Veränderung erfährt die Zimmtsäure vollständiger beim Erhitzen mit dem vierfachen Gewichte Aetzbaryt.

Die Zimmtsäure wird in concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron durch Chlorgas in der Kälte in Chlorzimmtsäure verwandelt; beim Erwärmen entsteht unter heftiger Reaction Chlorbenzoësäure nebst einem chlorhaltigen Oel von unbekannter Zusammensetzung. Dasselbe Oel[1]) und Chlorbenzoësäure bilden sich auch beim Einleiten von Chlor in eine heisse wässerige Zimmtsäurelösung oder durch Destillation von Zimmtsäure mit Chlorkalk.

In Verbindung mit Silberoxyd soll die Zimmtsäure durch Brom in Bromzimmtsäure übergehen. Beim Zusammenschmelzen mit überschüssigem Jod soll sie Jodzimmtsäure liefern (Herzog).

Concentrirte Salpetersäure löst die Zimmtsäure leicht, und verwandelt sie unter 60° C. ohne Gasentwickelung in Nitrozimmtsäure; bei stärkerem Erhitzen, oder bei Anwendung der achtfachen Menge Salpetersäure entsteht unter reichlicher Ausgabe von Stickoxydgas erst Benzoësäure, und dann Nitrobenzoësäure. — Heisse verdünnte Salpetersäure erzeugt zuerst Benzoësäurealdehyd, hernach Benzoësäure.

---

[1]) Stenhouse, Annalen der Chemie, Bd. 55, S. 3.

Rauchende Schwefelsäure löst die Zimmtsäure auf und verbindet sich damit zu Zimmtschwefelsäure: $2HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\C_4H_3\end{matrix}\right.\right)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right],O_2$.

Bleisuperoxyd mit der wässerigen Lösung der Zimmtsäure gekocht, zerlegt sie unter Bildung von Benzoëaldehyd und benzoësaurem Bleioxyd. — Eine Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erzeugt damit ebenfalls Benzoësäurealdehyd, dessen Geruch schon in der Kälte auftritt.

Fünffach Chlorphosphor verwandelt die Zimmtsäure in Acetobenzoxylchlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],Cl$, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

Schmelzendes Kalihydrat zerlegt die Zimmtsäure, analog den ähnlich constituirten Säuren, der Angelikasäure, Oelsäure u. a. m., unter Wasserstoffgasentwickelung in Benzoësäure und Essigsäure. Gleichzeitig entsteht etwas salicylsaures Kali (Chiozza[1]).

Wasserfreie Zimmtsäure[2]) (Zimmtsäureanhydrid): $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$. Man erhält sie leicht nach dem S. 59 beschriebenen Verfahren, wenn man 6 Thle. scharf getrocknetes zimmtsaures Natron mit 1 Thl. Phosphoroxychlorid erhitzt, das Product mit kaltem Wasser auszieht, mit kohlensaurem Natron wäscht, trocknet und aus siedendem Alkohol krystallisirt. Sie entsteht auch durch Einwirkung von Acetobenzoxylchlorid auf neutrales oxalsaures Kali.

Sie scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten als weisses krystallinisches Pulver aus, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Sie schmilzt bei 127° C.; durch Kochen mit Wasser geht sie allmälig in Zimmtsäurehydrat über.

Zimmt-Essigsäure[3]): $C_{18}H_7O_3 . C_4H_3O_3$ entsteht durch Einwirkung von Acetoxylchlorid auf trocknes zimmtsaures Natron. Das Gemenge erhitzt sich beträchtlich, und das Product riecht stark nach wasserfreier Essigsäure. Offenbar bewirkt jene Wärmeentwickelung eine Spaltung der Zimmtessigsäure, die sehr wenig Beständigkeit hat. Beim Waschen des Products mit kohlensaurem Natron entweicht stets Kohlensäure, und das Oel, welches der teigigen Masse hernach durch Aether entzogen wird, enthält Zimmtsäurehydrat beigemengt. Dieses Oel, der Hauptsache nach Zimmtessigsäure, ist der Benzoëessigsäure ungemein ähnlich.

Zimmt-Benzoësäure[4]): $C_{18}H_7O_3 . C_{14}H_5O_3$, erhält man durch

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3], Bd. 39, S. 439.
[2]) Gerhardt, Annalen der Chemie, Bd. 87, S. 76.
[3]) Gerhardt, a. a. O. S. 83.
[4]) Gerhardt, daselbst, S. 80.

Vermischen von 10 Thln. getrocknetem zimmtsaurem Natron und 7 Thln. Benzoxylchlorid. Sogleich tritt eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein, und das Ganze wird flüssig. Man erhitzt dann bis zum Verschwinden des Geruchs nach dem Chlorbenzoyl, und lässt erkalten. Die syrupdicke Masse wird mit Wasser gelinde erwärmt, welches das Chlornatrium löst, und die Zimmt-Benzoësäure als dickes Oel hinterlässt. Dasselbe wird mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und darauf mit alkoholfreiem Aether geschüttelt. Aus dieser ätherischen Lösung scheidet sich die Verbindung beim Verdunsten in gelinder Wärme als fettig anzufühlendes Oel ab von 1,184 specif. Gewicht bei 23° C. Das Oel wird mit der Zeit sauer, und durch Alkalien leicht in zimmtsaures und benzoësaures Salz zerlegt. — Versucht man es zu destilliren, so zerfällt es in ein gelbes, nach Cinnamol riechendes Oel, woraus nach einiger Zeit wasserfreie Benzoësäure auskrystallisirt, und in eine saure, in kohlensaurem Natron lösliche Substanz.

Zimmtsaure Salze. Sie sind denen der Benzoësäure sehr ähnlich, zum Theil in Wasser löslich und krystallisirbar, zum Theil schwer löslich. Sie sind von Herzog [1]) untersucht.

Zimmtsaures Kali: $KO . C_{18} H_7 O_3 + HO$ erhält man durch Neutralisation einer kochenden Lösung von kohlensaurem Kali mit Zimmtsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Die Krystalle sind luftbeständig, schmelzen beim Erhitzen und verlieren ihr Krystallwasser bei 120° C. Es verträgt eine ziemlich starke Hitze. Durch Eintragen von Zimmtsäure in die warme Lösung dieses Salzes erhält man ein schwer lösliches saures Salz, welches sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Zimmtsaures Natron: $NaO . C_{18} H_7 O_3 + HO$, auf gleiche Weise dargestellt, schiesst beim Verdunsten in Krystallen mit matter Oberfläche an. Es verliert sein Wasser bei 110° C.

Das Ammoniumoxydsalz, durch Auflösen von Zimmtsäure in warmem wässerigem Ammoniak erhalten, scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus, so dass die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse gesteht. Man giesst die Mutterlauge ab und trocknet zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur. Es schmeckt schwach stechend, hinterher kratzend. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, verliert beim Erhitzen Ammoniak. Ein Ueberschuss von Säure erzeugt damit ein noch schwerer lösliches saures Salz.

Zimmtsaurer Baryt: $BaO . C_{18} H_7 O_3 + 2 HO$ fällt beim Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum als weisser Niederschlag zu Boden, welcher sich beim Erwärmen unter der Flüssigkeit in schöne, das Licht stark brechende Krystalle verwandelt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, verliert sein Wasser

---

[1]) Archiv der Pharm. Bd. 20, S. 159.

bei 100° C. — Das Strontiansalz und Kalksalz sind jenem ganz ähnlich.

Das zimmtsaure Aluminiumoxyd ist ein weisses trockenes, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver. — Das Eisenoxydsalz, mittelst des Ammoniaksalzes aus Eisenchlorid gefällt, ist orangefarben; durch zimmtsaures Kali oder Natron gefällt, ist es ein gelbes, dem Chromgelb ähnliches Pulver, schwer löslich in Wasser.

Das Manganoxydulsalz ist ein weisser, bald gelblich und krystallinisch werdender Niederschlag; es scheidet sich aus heisser wässeriger Lösung in goldgelben Krystallen ab. — Das Zinksalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; es wird durch Auflösen von Zinkoxyd in heisser wässeriger Zimmtsäure erhalten, und krystallisirt beim Verdampfen der Flüssigkeit aus. — Das Kobaltsalz ist rosenroth, ziemlich schwer löslich; das Nickelsalz grünlich-weiss, in Alkohol leicht löslich.

Zimmtsaures Bleioxyd: $PbO . C_{18} H_7 O_3$ setzt sich beim Vermischen von zimmtsaurem Kali mit einer heissen Lösung von essigsaurem Bleioxyd als weisser krystallinischer Niederschlag ab. Auch kann man es durch anhaltendes Kochen von Zimmtsäure mit viel überschüssiger Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhalten, wobei Essigsäure entweicht. Die breiige Masse wird mit Wasser verdünnt, auf ein Filter gebracht, und lange mit Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen, um alle freie Säure zu entfernen. Getrocknet bildet es ein weisses krystallinisches Pulver, ist in Wasser sehr wenig löslich.

Zimmtsaures Kupferoxyd fällt beim Vermischen der warmen Lösungen von zimmtsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd als bläulich-weisses, nicht krystallinisches Pulver nieder. Dieser Niederschlag enthält Wasser, von dem sich die letzten Theile ohne Zersetzung kaum austreiben lassen. Von kochendem Wasser wird es in ein saures und basisches Salz zersetzt. — Beim Erhitzen in einer Retorte sinkt es allmälig zusammen, giebt bei 150° C. Kohlensäure aus, der anfangs Kohlenoxyd, später etwas Kohlenwasserstoff beigemischt ist, und gleichzeitig geht in die Vorlage Cinnamol: $C_{16} H_8$ als klares Oel über. Später sublimirt Zimmtsäure.

Zimmtsaures Cadmiumoxyd: $CdO . C_{18} H_7 O_3 + 2 HO$ fällt beim Vermischen von schwefelsaurem Cadmiumoxyd mit zimmtsaurem Kali in krystallinischen Flocken nieder. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol.

Zimmtsaures Silberoxyd: $AgO . C_{18} H_7 O_3$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von zimmtsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd in weissen Blättchen nieder. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, presst ihn zwischen Fliesspapier, befeuchtet die Masse mit Wasser und presst nochmals aus. Es ist in reinem Wasser unlöslich, aber bei Gegenwart kleiner Mengen von andern Salzen darin löslich; färbt sich am Lichte allmälig violett.

Zimmtsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \cdot C_{18}H_7O_3$. Leitet man Salzsäuregas durch eine Lösung von 3 Thln. Zimmtsäure in 5 Thln. absoluten Holzgeist, so scheidet sich das gebildete zimmtsaure Methyloxyd auf späteren Zusatz von Wasser ölartig aus. Man trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt. — Es ist ein farbloses, angenehm gewürzhaft riechendes Oel von 1,106 specif. Gew.; siedet bei 241° C. (C. Kopp).

Zimmtsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{18}H_7O_3$. Wird durch Aetherification mittelst Salzsäure erhalten, durch Wasser gefällt, mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und rectificirt; es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von angenehm süsslichem, an Citronen und Zimmt erinnerndem Geruch, in Wasser kaum löslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar. Es hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen, 1,0656 specif. Gewicht bei 0° C., siedet bei 262° C. (corrigirt bei 266,6° C. H. Kopp). Seine Dampfdichte ist bei 291° C. gleich 6,537 gefunden (Marchand). — Durch concentrirte Salpetersäure wird es nur schwierig und unvollständig in Nitrozimmtsäureäther verwandelt. Ein grosser Theil der Verbindung wird zersetzt.

Zimmtsaures Tolyloxyd: $C_{14}H_7O \cdot C_{18}H_7O_3$. Diese früher Cinnameïn genannte Aetherart ist in dem Perubalsam fertig gebildet enthalten, und wird daraus am Besten auf folgende Weise ausgezogen [1]. Man kocht den Balsam wiederholt mit wässerigem kohlensaurem Natron aus, um die freie Zimmtsäure zu entfernen, und erhitzt den Rückstand, welcher aus einer harzähnlichen Masse und einer in Wasser unlöslichen gelbbraunen Flüssigkeit besteht, in einem Oelbade auf 170° C., während man gleichzeitig bis auf 170° C. erhitzte Wasserdämpfe zuleitet. In diesem überhitzten Wasserdampf destillirt das zimmtsaure Tolyloxyd als ungefärbte, etwas milchige ölartige Flüssigkeit über. Wird die Temperatur des Oelbades auf 200° C. gesteigert, so ist das Destillat gelblich gefärbt und nimmt beim Aufbewahren eine noch dunklere Farbe an.

Jener farblose Aether muss, um ihn vollkommen von beigemengtem Wasser zu befreien, längere Zeit bei schwacher Wärme über Chlorcalcium stehen. Er bildet nachher eine wasserhelle, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von angenehmem aber sehr schwachem Geruch und gewürzhaftem fettartigem Geschmack, ist wenig schwerer als Wasser, darin beinahe unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet über 300° C. Er bleibt bei — 15° C. noch flüssig, verwandelt sich aber beim längeren Aufbewahren unter Wasser in eine feste krystallinische Masse, die bei + 12° bis 15° C. schmilzt; beim Stehenlassen und Abkühlen kommen auf's Neue Krystalle zum Vorschein. Diese feste Substanz ist Metacinnameïn genannt.

Das zimmtsaure Tolyloxyd zerfällt durch Erhitzen mit sehr starker Kalilauge, am Leichtesten durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge

[1]) Scharling, Annalen der Chemie, Bd. 97, S. 170.

in Zimmtsäure und Tolyloxydhydrat (Peruvin). — Mit Ammoniak bildet es eine krystallisirbare, nicht weiter untersuchte Verbindung. — Salpetersäure wirkt beim Erwärmen lebhaft darauf ein unter Bildung eines gelben Harzes und von viel Benzoësäurealdehyd. Ebenso wirkt Bleisuperoxyd.

Zimmtsaures Styryloxyd, (Styracin): $C_{18}H_9O . C_{18}H_7O_3$, ist polymer mit dem Zimmtsäurealdehyd: $C_{18}H_8O_2$. Dieser Aether bildet neben Zimmtsäure den Hauptbestandtheil des flüssigen Storax, und wird daraus am Besten auf folgende Weise dargestellt. Man entfernt die freie Zimmtsäure durch so lange fortgesetzte Digestion des Storax bei höchstens 30° C. mit dem sechsfachen Gewicht verdünnter Natronlauge, bis der unlösliche Theil farblos geworden ist. Man filtrirt denselben, wäscht ihn aus und lässt ihn trocknen (Gössmann) [1]. Die trockne Masse wird dann mit käuflichem farblosem Benzol wiederholt gut durchgeschüttelt, wobei sich das zimmtsaure Styryloxyd leicht löst, und die klare Lösung auf flachen Schaalen in dünner Schicht der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das zimmtsaure Styryloxyd krystallisirt dabei sehr rasch und fast ganz rein aus (Ramdohr). Zur vollständigen Reinigung löst man die Krystalle nochmals in Aether-Alkohol, schüttelt die warme Lösung mit etwas Thierkohle, filtrirt und stellt sie zur Verdunstung an einen warmen Ort.

Es setzt sich dann in farblosen, büschel- oder sternförmig vereinigten Nadeln ab, die bei 44° C. schmelzen. Die geschmolzene Substanz erstarrt häufig erst nach langer Zeit, meist aber sogleich bei Berührung mit einem spitzen Körper. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether. Es hat im flüssigen Zustande 1,085 spec. Gewicht bei 16,5° C., ist nicht flüchtig und für sich nicht unzersetzt destillirbar, lässt sich aber mit überhitztem Wasserdampf bei 180° C. destilliren (Scharling).

Das zimmtsaure Styryloxyd wird durch Kochen mit starker Natronlauge in zimmtsaures Natron und Styryloxydhydrat zerlegt. — Oxydirende Substanzen, wie Salpetersäure oder chromsaures Kali und Schwefelsäure erzeugen damit Benzoëaldehyd, Benzoësäure u. s. w.

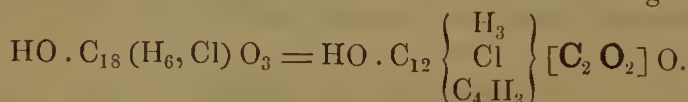
Leitet man trockenes Chlorgas über zimmtsaures Styryloxyd, während man es mehr und mehr, zuletzt auf 100° C. erwärmt, so entsteht vierfach gechlortes zimmtsaures Styryloxyd (Toel): [2] $C_{18}(H_6Cl_3)O . C_{18}(H_6Cl)O_3$. Das Product, durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Verdunsten desselben gereinigt, stellt eine gelbe, zähe, klebrige Masse dar von scharfem kratzendem Geschmack und dem Copaivabalsam ähnlichem Geruch. Bei längerer Berührung mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es in Chlorkalium, chlorzimmtsaures Kali und ein chlorhaltiges Oel, welches durch Wasser aus der Lösung gefällt wird.

---

[1] Annalen der Chemie, Bd. 99, S. 376.
[2] Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 6.

Chlorzimmtsäure.

Acetochlorbenzoësäure. — Zusammensetzung:



$$HO . C_{18}(H_6, Cl) O_3 = HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ C_4 H_3 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] O.$$

Sie krystallisirt in langen glänzenden biegsamen Nadeln, die bei 132° C. schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren. Ihr Dampf reizt stark zum Husten. Sie ist geruchlos, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; diese Lösung reagirt sauer. In der bei Siedhitze gesättigten Lösung schmilzt der Ueberschuss zu einem Oel. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht (Toel).

Man gewinnt die Chlorzimmtsäure nach Toel[1]) aus dem zuvor beschriebenen vierfach gechlorten zimmtsauren Styryloxyd dadurch, dass man dasselbe mit einer alkoholischen Kalilauge längere Zeit in Berührung lässt; das Gemisch gesteht alsbald zu einem krystallinischen Brei, aus Chlorkalium und chlorzimmtsaurem Kali bestehend. Die Masse wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst, dann in wenig heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit Salzsäure übersättigt. Beim Erkalten schiesst die Chlorzimmtsäure an, die dann noch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol zu reinigen ist.

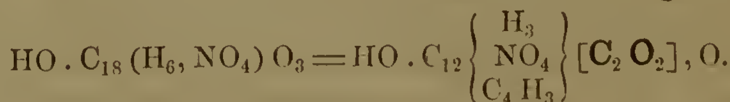
Das chlorzimmtsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen; das Ammoniumoxydsalz in baumförmig verzweigten, gekrümmten Nadeln.

Chlorzimmtsaurer Baryt: $BaO . C_{18}(H_6, Cl) O_3 + HO$ fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum als weisses Pulver nieder, ist in heissem Wasser löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in glänzenden Blättern ab. Er giebt sein Krystallwasser bei 110° C. aus. — Das Kalksalz gleicht dem Ammoniaksalz, ist aber schwer löslich.

Chlorzimmtsaures Silberoxyd: $AgO . C_{18}(H_6, Cl) O_3$, aus der heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, setzt sich in feinen Nadeln ab, die sich am Lichte färben.

Nitrozimmtsäure.

Acetonitrobenzoësäure. — Zusammensetzung:



$$HO . C_{18}(H_6, NO_4) O_3 = HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ C_4 H_3 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O.$$

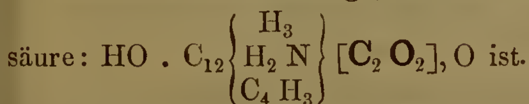
Die Nitrozimmtsäure[2]) bildet sehr kleine weisse, schwach gelblich

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 7.
[2]) Mitscherlich, Journ. f. pr. Chem. Bd. 22, S. 193.

gefärbte Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Von absolutem Alkohol braucht sie 327 Thle. zur Lösung. Sie schmilzt bei 270° C.; noch weiter erhitzt, geräth sie ins Sieden und zersetzt sich.

Man erhält die Nitrozimmtsäure durch Eintragen von Zimmtsäure in die achtfache Menge kalter concentrirter Salpetersäure, die zuvor durch Kochen von aller salpetrigen Säure befreit ist. Sie löst sich darin binnen wenigen Augenblicken ohne Gasentwickelung auf, wobei sich das Ganze auf 40° C. erwärmt, und alsbald setzt sich die gebildete Nitrosäure als ein Haufwerk von Krystallen ab. — Zur Darstellung grösserer Mengen reibt man die Zimmtsäure unter Abkühlung, damit die Temperatur nicht über 60° C. steige, mit Salpetersäure zusammen, wäscht die erzeugte Krystallmasse mit Wasser aus, bis alle Salpetersäure entfernt ist, und reinigt durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Die Nitrozimmtsäure verträgt Kochen mit überschüssigem Alkali, ohne sich zu zersetzen. — Mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium erwärmt, erfährt sie nach E. Kopp[1]) eine Reduction, wobei Schwefel sich ausscheidet; es entstehen zwei Stoffe, ein krapprothes Harz und eine farblose krystallisirende Verbindung, welche letztere sich mit Säuren zu Salzen vereinigt, und die höchst wahrscheinlich Amidozimmtsäure:



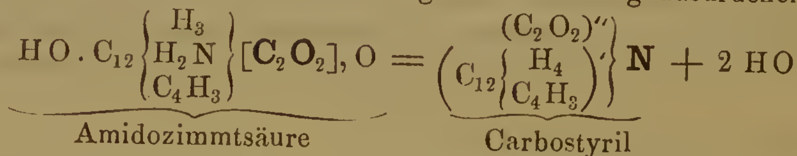
$$HO \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2\,N \\ C_4\,H_3 \end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2\,O_2}], O$$ ist.

Ein anderes Product liefert nach Chiozza[2]) die Nitrozimmtsäure, wenn man sie mit einer hinreichenden Menge von wässerigem Schwefelammonium zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten erfolgt auch hier eine reichliche Ausscheidung von Schwefel; versetzt man hernach die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure in geringem Ueberschuss, und dampft die klar filtrirte, durch ein Harz braun gefärbte Flüssigkeit bei gelinder Wärme ein, so bilden sich nach einiger Zeit kleine braune Krystalle, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser vollkommen weiss sind, und ein seideartiges Ansehn haben. Diese Verbindung ist nach der Formel: $C_{18}H_7NO_2$ zusammengesetzt, und unterscheidet sich von der Amidozimmtsäure durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasser. Chiozza hat dieselbe Carbostyril genannt. Dieses Carbostyril ist ein indifferenter Körper, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Auch von heisser Salzsäure wird es, und zwar in grösserer Menge, als von reinem Wasser gelöst. Die beim Erkalten der siedenden, salzsauren Lösung sich ausscheidenden seideglänzenden Krystalle enthalten keine Salzsäure. In Ammoniak ist es unlöslich, von concentrirter Kalilauge dagegen wird es leicht und ohne Zersetzung gelöst. Beim Erhitzen

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] Bd. 11, S. 425.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 83, S. 117.

schmilzt es zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten zu einer Masse strahliger Krystalle gesteht. Bei andaurender Erhitzung sublimirt es ohne Zersetzung in glänzenden Nadeln. — Es verbindet sich beim Kochen mit in Wasser suspendirtem Silberoxyd zu einer in siedendem Wasser unlöslichen Verbindung, woraus es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. — Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird kein Ammoniak entbunden, aber es bilden sich ölartige Tropfen einer dem Anilin ähnlich riechenden Base, die nicht näher untersucht ist.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass obiger Bildung des Carbostyrils die der Amidozimmtsäure voraufgeht, und dass jenes durch secundäre Zersetzung der letzteren entstanden ist. Ich vermuthe, dass das Carbostyril eine vom Ammoniak derivirende Verbindung ist, von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4 \\ C_4H_3\end{matrix}\right.\right)'\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$, welche also zwei der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch das zweiatomige Carbonylradical und das dritte durch das acetylirte Benzylradical substituirt enthält. Seine Beziehung zur Amidozimmtsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3 \\ H_2N \\ C_4H_3\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}],O}_{\text{Amidozimmtsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4 \\ C_4H_3\end{matrix}\right.\right)'\end{matrix}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Carbostyril}} + 2\,HO$$

Das Carbostyril verdient genauer untersucht zu werden.

Wasserfreie Nitrozimmtsäure, Nitrozimmtsäureanhydrid: $C_{18}(H_6,NO_4)O_3$ erhält man nach Chiozza[1]) durch Uebergiessen von trocknem nitrozimmtsaurem Kali mit Phosphoroxychlorid, und so lange anhaltendes Erhitzen, bis der Geruch des letzteren beinahe verschwunden ist. Versetzt man alsdann das Product mit verdünntem kohlensaurem Kali, so bleibt die wasserfreie Nitrozimmtsäure als gelbliches Pulver zurück, welches rasch mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Sie enthält immer Nitrozimmtsäurehydrat beigemengt, welches daraus während des Waschens und Trocknens entsteht. Sie löst sich gleich schwer in Aether, wie das Säurehydrat, so dass es nicht gelingt, beide auf diese Weise zu trennen. Mit Alkohol verwandelt sie sich leicht in Nitrozimmtsäure-Aether.

Von den nitrozimmtsauren Salzen sind folgende beschrieben: Das nitrozimmtsaure Kali setzt sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung in warzenförmig gruppirten, undeutlichen Krystallen ab. Es explodirt beim Erhitzen. — Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen Ammoniak und scheidet Nitrozimmtsäure aus. — Das Magnesiasalz erhält man beim Verdampfen der Lösung in warzenförmigen Krystallgruppen abgeschieden.

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 39, S. 213.

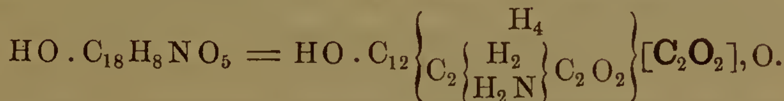
Nitrozimmtsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{18}(H_6,NO_4)O_3$, scheidet sieh beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses Pulver ab, ist in Wasser sehr wenig löslich, wird bei 140° C. zersetzt.

Nitrozimmtsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{18}(H_6,NO_4)O_3$. Erhitzt man Nitrozimmtsäure mit dem 20fachen Gewieht absoluten Alkohol und etwas Sehwefelsäure bis gegen 80°C., so löst sich die Säure allmälig vollständig auf, und beim Erkalten krystallisirt der gebildete Aether aus. Man krystallisirt ihn aus heissem Alkohol um, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, um noch beigemengte Nitrozimmtsäure zu entfernen.

Das nitrozimmtsaure Aethyloxyd lässt sich naeh E. Kopp auch durch Behandlung des Zimmtsäureäthers mit Salpetersäure erhalten. — Es krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 136°, siedet bei ohngefähr 300° C. unter Zersetzung, zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in nitrozimmtsaures Kali und Alkohol.

Hippursäure.

Amidoacetoxyl-Benzoësäure. — Zusammensetzung:



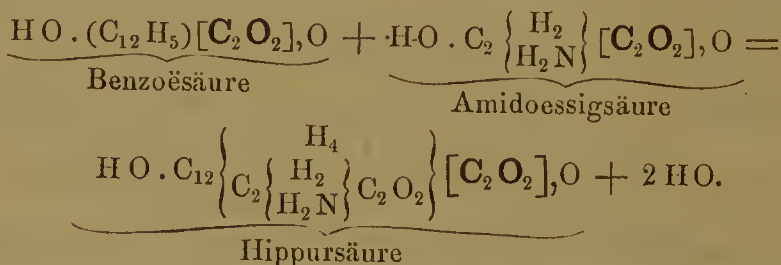
$$HO \cdot C_{18}H_8NO_5 = HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$$

Wie obiger Name und letztere Formel aussprechen, ist die Hippursäure dasjenige Substitutionsproduct der Benzoësäure, welches an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff 1 Atom des einatomigen sauerstoffhaltigen Radicals der Bd. I, S. 662 besehriebenen Amidoessigsäure, des sogenannten Glyeocolls enthält. Diese Betrachtungsweise erklärt nicht nur auf die einfachste Weise das Verhalten der Hippursäure beim Kochen mit verdünnten Säuren, wobei sie unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Amidoessigsäure zerfällt, sondern gewährt auch für die mannigfachen anderen Zersetzungen, die sie unter dem Einflusse verschiedener Agentien erleidet, die befriedigendste Interpretation. — Den Namen Hippursäure oder Pferdeharnsäure verdankt sie dem Umstande, dass man sie zuerst in dem Pferdeharn aufgefunden hat. Fourcroy und Vauquelin beobachteten sie zuerst im Jahre 1799 im Pferdeharn, hielten sie aber für Benzoësäure; Liebig erkannte sie im Jahre 1829 als eine besondere Säure.

Die Hippursäure unterscheidet sich von der Benzoësäure, mit der sie früher verweehselt wurde, leicht durch ihre ausgezeiehnete Krystallform. Sie setzt sich aus der heissen wässerigen Lösung beim langsamen Erkalten in wasserhellen oder weissen, oft mehrere Zoll langen rhombischen Prismen ab von 1,308 specif. Gewieht, schmilzt beim Erwärmen, und bildet naeh dem Erkalten eine krystallinisehe Masse, lässt sich unzersetzt nieht sublimiren, während die Benzoësäure sich unverändert verflüchtigt, ist sehr wenig löslieh in kaltem Wasser (600 Thle. Wasser

von 0° C. lösen 1 Thl. Hippursäure), noch weniger löslich in stark salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol. Von Aether wird sie weniger leicht gelöst, wodurch sie sich wiederum von der Benzoësäure unterscheidet, und auch trennen lässt. Die wässerige Lösung reagirt sauer.

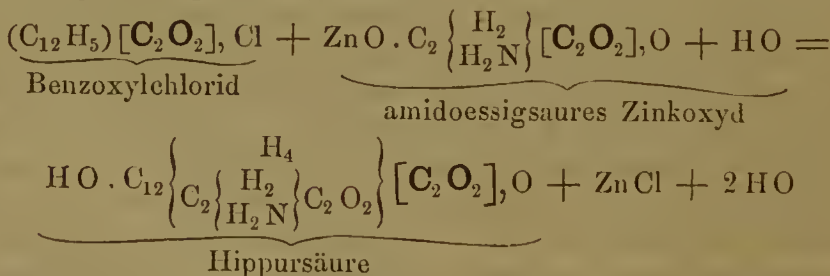
Die Hippursäure lässt sich direkt aus Benzoësäure und Amidoessigsäure darstellen; sie entsteht, wenn man die Mischung derselben zu gleichen Aequivalenten in einer zugeschmolzenen Glasröhre 12 Stunden lang über 160° C. erhitzt. Wird hernach der Röhreninhalt mit heissem Wasser behandelt, so bleibt ein leichtes weisses, geschmackloses, in Kali nur theilweise lösliches Pulver zurück von unbekannter Zusammensetzung, und aus der heiss filtrirten Auflösung krystallisirt etwa $^3/_4$ der angewandten Benzoësäure an Hippursäure aus (Dessaignes[1]). Diese Bildung geschieht durch einfache Substitution von 1 Atom Wasserstoff im Benzoësäureradical durch 1 Atom des Amidoessigsäureradicals unter Ausscheidung von 2 Atomen Wasser:



$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2],O}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Amidoessigsäure}} =$$

$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Hippursäure}} + 2HO.$$

Eine andere, schon früher von Dessaignes[2]) beschriebene künstliche Bildung der Hippursäure besteht darin, dass man Benzoxylchlorid mit amidoessigsaurem Zinkoxyd in einer verschlossenen Röhre auf 120° C. erhitzt. Die Producte sind Hippursäure, die sich hierbei indess nur in sehr geringer Menge bildet, Chlorzink und Wasser.



$$\underbrace{(C_{12}H_5)[C_2O_2],Cl}_{\text{Benzoxylchlorid}} + \underbrace{ZnO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{amidoessigsaures Zinkoxyd}} + HO =$$

$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Hippursäure}} + ZnCl + 2HO$$

Dessaignes hat zu diesem Versuche das noch 1 Atom Krystallwasser enthaltende amidoessigsaure Zinkoxyd benutzt. Viel besser wird sich vermuthlich ein vollkommen entwässertes Salz der Amidoessigsäure dazu eignen.

Eine höchst interessante Bildungsweise der Hippursäure aus Benzoësäure findet nach dem Genuss der letzteren beim Durchgang

---

[1]) Journ. de Pharm. [3] Bd. 32, S. 44.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 87, S. 326.

durch den Körper statt. Auf dem Wege bis zur Harnblase findet die Hippursäure an irgend einer noch unbekannten, oder an verschiedenen Stellen Amidoessigsäure, deren sie sich in derselben Weise, wie es beim Erhitzen beider auf 160° C. geschieht, so vollständig bemächtigt, dass der nachher gelassene Harn alle genossene Benzoësäure als Hippursäure enthält (Wöhler, Ure). Auch blausäurefreies Bittermandelöl und Benzoëäther so wie Zimmtsäure verwandeln sich im Thierkörper in Hippursäure (Wöhler und Frerichs[1]), Marchand und Erdmann[2])).

Der Umstand, dass Hippursäure in so grosser Menge im normalen Harn der Pflanzenfresser enthalten ist, beweist, dass noch andere Verbindungen beim Durchgang durch den Thierkörper Hippursäure zu erzeugen vermögen. Man vermuthete früher, dass das Gras, nach dessen Genuss der Kuh- und Pferdeharn an Hippursäure am reichsten ist, Benzoësäure enthalte. Darüber von Hallwachs[3]) angestellte Versuche haben jedoch ergeben, dass weder Benzoësäure noch eine derselben verwandte Verbindung darin vorhanden ist. — Von Wichtigkeit für die Erklärung des Vorkommens der Hippursäure im Menschenharn auch bei rein animalischer Kost[4]) ist die Thatsache, dass die sogenannten Proteinkörper bei Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln Benzoësäure liefern. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass auch im Thierkörper aus dem Albumin, Fibrin etc. des Blutes durch den eingeathmeten Sauerstoff ähnliche Oxydationsproducte, namentlich Benzoësäure, entstehen, die dann im weiteren Kreislaufe in Hippursäure übergehen. Städeler's[5]) Vermuthung, dass sich hieraus allein das Vorkommen der Hippursäure im Harn dürfte erklären lassen, ist gewiss richtig bezüglich des Menschenharns und des Harns der Fleischfresser; aber unmöglich kann durch diesen Oxydationsprocess allein die grosse Menge Hippursäure entstehen, welche im Harn der Kühe und Pferde enthalten ist. Dass diese Thiere mit dem Futter das Hauptmaterial zur Bildung von Hippursäure aufnehmen, erleidet meines Erachtens keinen Zweifel. Die Richtigkeit dieser letzteren Annahme ergiebt sich aus der Erfahrung, dass die Menge der mit dem Harn secernirten Hippursäure bei den Pflanzenfressern von der Natur der Futterkräuter durchaus abhängig ist. Ich habe in dieser Beziehung selbst beobachtet, dass der frische Harn von Kühen, welcher eine Zeitlang auf Zusatz von Salzsäure eine reichliche Menge Hippursäure ausgegeben hatte, plötzlich aufhörte, bei gleicher Behandlung Hippursäure zu liefern. Darüber angestellte Nachfrage ergab, dass von eben diesem Tage an die Kühe nicht mehr wie zuvor mit Gras, sondern mit Klee gefüttert waren. Hiernach dürfte es als

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 65, S. 336.

[2]) Journal für praktische Chemie, Bd. 26, S. 491.

[3]) Annalen der Chemie, Bd. 105, S. 207.

[4]) Weissmann, in Henle und Pfeuffer's Zeitschrift für rat. Medicin [3] Bd. 2, S. 332; im Auszuge: Journal für praktische Chemie, Bd. 74, S. 106.

[5]) Journal für praktische Chemie, B. 72, S. 251.

gewiss anzunehmen sein, dass im Wiesengras chemische Substanzen enthalten sind, die in anderen Kräutern fehlen, und welche das Material zur Entstehung von Hippursäure abgeben. Eine in dieser Richtung angestellte neue Experimentaluntersuchung dürfte zu nicht unwichtigen Resultaten führen.

Am ergiebigsten ist, nach den von Kraut darüber mitgetheilten[1]) Beobachtungen, der Mittagsharn von Kühen, die Morgens auf die Weide gegangen sind. Der Harn der Morgens von 8 bis 11 zur Weide getriebenen, dann gemolkenen, und im Stalle mit etwas Maisstroh gefütterten Kühe war Mittags um 2 Uhr sauer, und gab auf Zusatz von Salzsäure einen so beträchtlichen Niederschlag, dass aus 120 Pfund Harn über 1 Pfund rohe Hippursäure gewonnen wurden. Der Morgenharn von denselben Kühen reagirte auch sauer, gab aber, mit Salzsäure versetzt, keine lohnende Menge Hippursäure.

Die Hippursäure ist ausserdem noch im Ochsenblute, in den bei Ichthyose sich bildenden Hautschuppen, in den Excrementen der Raupen von Schmetterlingen und der Schmetterlinge selbst, im Guano u. a. m. gefunden.

Wie sich aus Obigem ergiebt, ist der frisch gelassene Mittagsharn weidender Kühe bei Weitem das bequemste und ergiebigste Material zur Darstellung grosser Mengen von Hippursäure. Es ist dazu eine Menge von Vorschriften gegeben worden, von denen hier zwei angeführt werden mögen. Nach Städeler[2]) vermischt man den frischen Harn mit Kalkhydrat, giesst die Flüssigkeit nach einmaligem Aufkochen vom überschüssigen Kalk ab, dampft bei Siedhitze auf etwa $^1/_8$ des Volumens ein, lässt erkalten, und versetzt mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction. Die ausgeschiedene Hippursäure wird nach 12 Stunden auf einem Filter gesammelt.

Dieses Verfahren ist besonders dann anzuwenden, wenn man einen an Hippursäure nicht sehr reichen Harn zu verarbeiten hat. Enthält derselbe aber grössere Mengen davon, so ist es weit einfacher, den frischen Harn (am besten den Mittagsharn weidender Kühe) mit 5 Proc., oft auch mehr roher Salzsäure zu versetzen[3]), und nach 12 Stunden die abgesetzte Hippursäure zu sammeln.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene rohe Säure ist bräunlich gefärbt und hat einen unangenehmen Harngeruch. Wenn sie durch blosses Kochen mit etwas Thierkohle und Umkrystallisiren nicht farblos erhalten wird, so gelingt ihre Reinigung auf die Weise, dass man die rohe Säure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser vertheilt, darauf mit $^1/_6$ Gewicht Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht versetzt, nach 24 Stunden filtrirt und mit kaltem Wasser wäscht, schliesslich aus heissem

---

[1]) Chemisches Centralblatt, 1858, S. 831.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 77, S. 18.
[3]) Riley, Quart. Journ. of the Chem. Soc. Bd. 5, S. 97.

Wasser umkrystallisirt. — Da die Hippursäure beim Kochen mit Säuren in Benzoësäure und Amidoessigsäure zerfällt, so darf man sie mit der Salpetersäure nicht erwärmen.

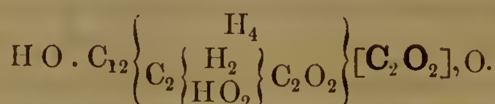
Das zweckmässigste Verfahren zur Reinigung gefärbter Hippursäure ist folgendes:[1]) Man krystallisirt die unreine Hippursäure einmal um, löst die Krystalle in einer hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge auf, und fügt dieser zum Sieden erhitzten Flüssigkeit eine Lösung von übermangansaurem Kali tropfenweise zu, bis eine abfiltrirte Probe durch Salzsäure schneeweiss gefällt wird. Man versetzt dann die ganze vom Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit noch heiss mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure, und lässt krystallisiren.

Nach folgender, zuerst von Liebig angewandten, von Weissmann etwas modificirten Methode kann man den Hippursäuregehalt leicht quantitativ ermitteln. Man verdampft 10 bis 20 Cubikc. des zu prüfenden Harns über freiem Feuer vorsichtig und schnell bis beinahe zur Trockne, versetzt den Rückstand mit 5 bis 10 Tropfen concentrirter Salzsäure und schüttelt ihn wiederholt mit dem 6- bis 10fachen Volumen reinen, alkoholfreien Aethers. Man giesst die ätherische Lösung ab, lässt verdunsten und wiegt die zurückbleibenden Hippursäurekrystalle. Dieselben sind stets gefärbt; das verschwindend kleine Gewicht der färbenden Substanz beeinträchtigt aber die Richtigkeit des Resultats nicht in erheblicher Weise. Wenn der Gehalt eines Harns an Hippursäure weniger als 0,05 Proc. beträgt, so lässt er sich nicht mehr mit Sicherheit bestimmen (Weissmann).

Verwandlungen der Hippursäure. Wie man die Hippursäure aus Benzoësäure und Amidoessigsäure zusammensetzen kann (S. 112), ebenso leicht lässt sie sich auch wieder in diese beiden Verbindungen spalten. Dies geschieht namentlich beim Kochen mit verdünnten Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure (aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt sie unverändert heraus), wie auch durch längeres Kochen mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge. Durch Kochen mit Kalkmilch wird sie nicht zersetzt. — Durch sehr concentrirte Salpetersäure, namentlich beim Eintragen in ein kaltes Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird die Hippursäure in Nitrohippursäure verwandelt. — Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich die Hippursäure, wenn man die Dämpfe der ersteren in einen, fein gepulverte Hippursäure enthaltenden und von aussen gut abgekühlten Kolben leitet, zu einer klaren braunen Flüssigkeit, die Sulfohippursäure: $2\,HO\,.\left(C_{12}\left\{C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\right\}\right)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right],O_2$. Beim Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure über 120° C. tritt Schwärzung ein, schweflige Säure wird frei und Benzoësäure sublimirt.

[1]) Gössmann, Annalen der Chemie, Bd. 99, S. 374.

Salpetrige Säure, durch eine Auflösung der Hippursäure in kalter Salpetersäure geleitet, verwandelt sich damit unter Entbindung von Stickgas in Wasser und Benzoglycolsäure (Oxyacetoxylbenzoësäure):



$$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix} & H_4 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} & C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$$

Beim raschen Erhitzen schwärzt sich die Hippursäure unter Ausgabe von Benzoësäure, benzoësaurem Ammoniak und Blausäure, und mit Hinterlassung von viel poröser Kohle. Wird sie in einer Retorte langsam erhitzt, so zeigt sich bei 210° C. ein geringer Anflug von Benzoësäure, bei 240° C. geräth die Masse ins Sieden, wobei schwach röthlich gefärbte Benzoësäure, Spuren von Blausäure und Benzonitril übergehen. Wird die Temperatur von 250° C. nicht überschritten, so hinterbleibt eine in der Kälte spröde, in der Wärme weiche harzartige schwarze Masse, welche noch Benzoësäure enthält.

Die wässerige Lösung der Hippursäure wird durch Chlorgas nicht zersetzt; aber die verdünnte, überschüssiges Kali enthaltende Lösung wird durch Chlor wie durch die salpetrige Säure in benzoglycolsaures Kali verwandelt. Auch beim Kochen mit Chlorkalk tritt Zersetzung ein.

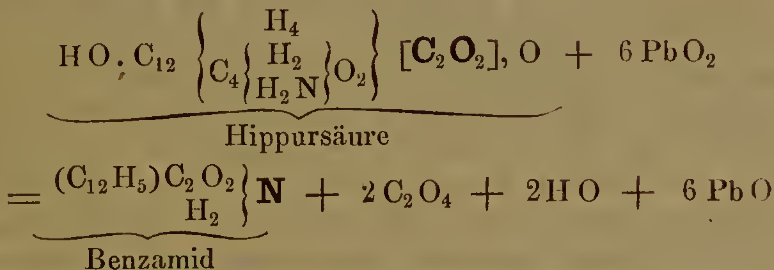
Fünffach-Chlorphosphor erzeugt beim Erhitzen mit Hippursäure kein Hippursäurechlorid. Destillirt man kleinere Mengen einer Mischung von 1 At. Hippursäure und 2 At. Chlorphosphor, so geht bei 120° C. Phosphoroxychlorid, dann zwischen 180° und 200° C. ein dickflüssiges Oel über, welches fast ganz aus Benzoxylchlorid besteht. Zuletzt, zwischen 220° und 250° C., destillirt unter starkem Aufblähen des Retorteninhalts eine andere Flüssigkeit über, welche theils im Retortenhalse, theils in der Vorlage krystallinisch erstarrt[1]). Diese krystallinische Masse besteht hauptsächlich aus einer nach der Formel: $C_{18}H_6ClNO_2$ zusammengesetzten Verbindung, deren nähere Bestandtheile und Constitution noch zu ermitteln sind. Man könnte sie als ein Ammoniak betrachten, worin zwei Wasserstoffatome durch das zweiatomige Carbonylradical: $(C_2O_2)''$, und das dritte durch chlorirtes und acetylirtes Benzyl: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}$ vertreten sind: $\left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ \left(C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}\right)' \end{matrix}\right\}N$. Für die Annahme, dass dieser Körper vom Ammoniak derivire, spricht bei seinem sonst indifferenten Verhalten die Beobachtung, dass er sich mit Salzsäuregas verbindet. Ich will denselben, da er noch keinen Namen führt, vorläufig Chlorhippurin nennen, und unter diesem Namen weiter unten in einem Anhange zur Hippursäure beschreiben.

Durch eine Mischung von Braunstein und verdünnter Schwefel-

---

[1]) Schwanert, Annalen der Chemie, Bd. 112, S. 59 ff.

säure wird die Hippursäure beim Kochen zerlegt unter Bildung von Kohlensäure, Benzoësäure und schwefelsaurem Ammoniak. — Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser zerfällt sie in Benzamid, Kohlensäure und Wasser:



$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O_2\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Hippursäure}} + 6\,PbO_2$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Benzamid}} + 2\,C_2O_4 + 2\,HO + 6\,PbO$$

Die hierbei sich bildenden 6 Atome Bleioxyd bleiben mit ebenso vielen Atomen Hippursäure verbunden. Fügt man aber zu der siedenden Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure, so erhält man bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Bleisuperoxyd das Bleioxyd an Schwefelsäure gebunden, und alle Hippursäure in obiger Weise zersetzt. — Wird nach beendeter Zersetzung die heiss filtrirte Flüssigkeit, die beim Erkalten meist noch etwas unveränderte Hippursäure absetzt, verdampft, so erhält man eine weisse krümliche Masse, welche der Hauptsache nach aus Benzamid besteht, aber auch noch eine geringe Menge eines andern krystallinischen Körpers enthält, der nach der Formel: $C_{16}H_8NO_2$ zusammengesetzt, in heissem Wasser beinahe unlöslich, und von Schwarz Hipparaffin genannt ist. Derselbe bildet sich unter Entbindung von Kohlensäure in besonders reichlicher Menge, beim Erwärmen von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und überschüssiger Schwefelsäure oder Salpetersäure. Es soll weiter unten im Anhang zur Hippursäure beschrieben werden.

Wird trockne Hippursäure mit dem gleichen Gewicht Quarzsand und dem doppelten Gewicht festen, möglichst entwässerten Chlorzink in einem erwärmten Mörser innig gemischt, und dann in einer Retorte rasch auf etwa 300° C. erhitzt, so destillirt unter ruhiger Kohlensäureentwickelung und unter Ausscheidung einer geringen Menge Kohle, Benzonitril (mehr als $^1/_3$ vom Gewicht der angewandten Hippursäure betragend), über [1]). Nur ein kleiner Theil der Säure wird hierbei in Benzoësäure und Amidoessigsäure zerlegt. Beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Lösung von Chlorzink, unter stetigem Ersatz des verdampfenden Wassers, wird die Hippursäure vollständig in sublimirende reine Benzoësäure und Amidoessigsäure verwandelt (Gössmann).

Letztere Zersetzung erfährt die Hippursäure auch unter dem Einfluss von Gährung erregenden Stoffen, wodurch die Bildung der Benzoësäure in dem faulenden Harn Erklärung findet.

Ein Hippursäureanhydrid ist noch nicht dargestellt.

Hippursaure Salze. Sie sind fast alle in Wasser und Alkohol,

[1]) Gössmann, Annalen der Chemie, Bd. 100, S. 73.

zum Theil auch in Aether löslich. Die nachstehend beschriebenen Salze sind meist von Schwarz[1]) dargestellt und untersucht.

Hippursaures Kali: $KO . C_{18}H_8NO_5 + 2HO$, erhält man durch genaues Neutralisiren einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali mit heisser wässeriger Hippursäurelösung. Wird Hippursäure im Ueberschuss angewandt, so krystallisirt beim Eindampfen zuerst ein saures Salz heraus. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende neutrale Salz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Waschen mit Aether und abermaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es setzt sich daraus in schwach gelblich gefärbten, darmartig gewundenen krystallinischen Rinden ab. Es ist in kaltem aboslutem Alkohol und kaltem Aether ziemlich unlöslich, verliert sein Krystallwasser bei 100° C. Es verbreitet beim Verkohlen einen sehr angenehmen Geruch, verschieden von dem, den die reine Hippursäure beim Erhitzen ausgiebt. — Saures hippursaures Kali: $KO . C_{18}H_8NO_5 + HO . C_{18}H_8NO_5 + 2HO$, krystallisirt beim Verdunsten der mit freier Hippursäure versetzten Lösung des neutralen Salzes als viel schwerer lösliche Verbindung schon bei geringer Concentration, in breiten atlasglänzenden Blättern heraus, die unter dem Mikroskop als quadratische Prismen erscheinen. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Hippursaures Natron: $2 (NaO . C_{18}H_8NO_5) + HO$, wie das neutrale Kalisalz dargestellt, bildet eine schwach gelblich gefärbte Salzmasse mit deutlich krystallinischer Structur. Es hält sein Krystallwasser bei 100° C. zurück.

Hippursaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz krystallisirt schwierig; seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und setzt dann das saure Salz: $H_4NO . C_{18}H_8NO_5 + HO . C_{18}H_8NO_5 + 2HO$ in mikroskopischen quadratischen Säulen ab, die bei 100° C. ihre beiden Wasseratome verlieren. Beim Erhitzen auf 180° bis 200° C. geht viel Ammoniak fort, und es hinterbleibt eine rothe Substanz, die, in heissem Wasser gelöst, rosenroth gefärbte Krystalle von Hippursäure giebt. Es ist leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslich.

Hippursaurer Baryt: $BaO . C_{18}H_8NO_5 + HO$. Man löst Hippursäure in überschüssigem heissem Barytwasser, fällt den Ueberschuss von Baryt mit Kohlensäure aus und dampft ein. Bei gewisser Concentration setzt sich das Salz in Krystallkrusten ab, aus mikroskopischen quadratischen Prismen bestehend. Es verliert sein Wasser bei 100° C.

Ein Doppelsalz von hippursaurem und benzoësaurem Baryt: $BaO . C_{18}H_8NO_5 + BaO . C_{14}H_5O_3 + HO$ erhält man bei gleicher Behandlung eines Gemenges von Hippursäure und Benzoësäure. Beim Eindampfen setzt die Lösung zuerst etwas benzoësauren, hernach hippursau-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 54, S. 33 ff.

ren Baryt ab. Erst aus der fast syrupdicken Mutterlauge scheidet sich das Doppelsalz in matten Krystallwarzen ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, obige Zusammensetzung haben.

Das Strontiansalz: $SrO . C_{18}H_8NO_5 + 5HO$, durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in heisser wässeriger Hippursäure erhalten, scheidet sich aus heisser wässeriger oder alkoholischer Lösung beim Erkalten in Büscheln von breiten Blättern ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol, auch in Aether ziemlich schwer löslich, verliert bei 100° C. sein Wasser.

Das Kalksalz: $CaO . C_{18}H_8NO_5 + 3HO$, wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, verliert sein Wasser bei 100° C.

Das Magnesiasalz: $MgO . C_{18}H_8NO_5 + 5HO$, wird durch Kochen von kohlensaurer Magnesia mit wässeriger Hippursäure erhalten; es setzt sich aus der ziemlich concentrirten Lösung in warzenförmig gruppirten Krystallen ab; verliert bei 100° C. nur 4 Atome Wasser.

Hippursaures Eisenoxyd. Eisenchlorid erzeugt in der kalten Lösung von hippursaurem Kali einen hell isabellfarbenen, voluminösen Niederschlag, der in heissem Wasser, sogar schon beim Erwärmen auf 30° C. zu einer braunen terpenthinartigen Masse zusammenfliesst. Dieses Salz ist in heissem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, besonders in heissem. Es scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten theils amorph, theils in rothen, aus schiefen rhombischen Prismen bestehenden Büscheln aus.

Hippursaures Zinkoxyd: $ZnO . C_{18}H_8NO_5 + 5HO$. Fein zertheiltes metallisches Zink löst sich in kochender wässeriger Hippursäure unter stürmischer Gasentwickelung auf, und nach längerer Dauer des Kochens erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei. Das Salz bildet sich auch beim Vermischen nicht zu verdünnter wässeriger Lösungen von hippursaurem Kali mit Zinkvitriol. Es setzt sich sogleich oder nach kurzer Zeit als weisser krystallinischer Niederschlag ab. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; beim langsamen Erkalten scheidet es sich in zarten, bei auffallendem Lichte in Farben schillernden Blättchen aus, die sternförmig gruppirt sind. Es bedarf zur Lösung 53 Thle. Wasser von 17° C., und 4 Thle. Wasser von 100° C., von kaltem Alkohol 60 Thle. Kochender Alkohol löst es leicht, Aether äusserst wenig (Löwe[1]).

Hippursaures Kobaltoxydul: $CoO . C_{18}H_8NO_5 + 5HO$. Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich in heisser wässeriger Hippursäure leicht auf. Auf Zusatz von Alkohol zur rosenrothen Flüssigkeit fällt das gebildete Salz nieder und überschüssige Hippursäure bleibt in Lösung. Aus

---

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. 65, S. 369.

Wasser umkrystallisirt, bildet es rosenrothe Warzen, die aus concentrisch gruppirten, mikroskopischen, vierseitigen Prismen bestehen. Bei 100° C. verliert es mit dem Krystallwasser seine rothe Farbe, und wird violett. — Das Nickelsalz: $NiO . C_{18}H_8NO_5 + 5 HO$ setzt sich aus der durch Kochen von überschüssigem kohlensaurem Nickeloxydul mit wässeriger Hippursäure erhaltenen Lösung nach dem Abdampfen in krystallinischen Rinden ab. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, noch leichter löslich in heissem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Es verliert sein Wasser vollkommen erst bei 140° C.

Hippursaures Bleioxyd: $PbO.C_{18}H_8NO_5 + 2 HO$ (und $3 HO$). Beim Vermischen von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einer kalten Lösung von hippursaurem Kali fällt die Bleiverbindung als weisser käsiger Niederschlag zu Boden, der sich nur schwierig in kochendem Wasser löst. Aus der kochend heissen Lösung setzt sich jenes Salz in seideglänzenden, büschelförmig vereinigten feinen Nadeln ab, welche sich oft plötzlich, besonders in gesättigter Lösung, unter Aufnahme von einem dritten Atom Krystallwasser in ziemlich breite glänzende Blättchen verwandeln, die sich deutlich als vierseitige Tafeln zu erkennen geben. Bei 100° C. getrocknet ist es wasserfrei. — Ein basisches Salz erhält man durch Kochen von Hippursäure mit Bleioxyd.

Hippursaures Kupferoxyd: $CuO . C_{18}H_8NO_5 + 3 HO$. Wird schwefelsaure Kupferoxydlösung mit hippursaurem Kali versetzt und eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten jenes Salz als blaues Krystallpulver aus. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, setzt es sich beim Erkalten in grünen, mikroskopischen, schiefen rhombischen Säulen ab. Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Alkohol löslich, verliert sein Wasser bei 100° C.

Hippursaures Silberoxyd: $AgO . C_{18}H_8NO_5 + HO$, fällt beim Vermischen von wässerigem hippursaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als käsiger Niederschlag zu Boden, der sich in vielem kochendem Wasser löst, und beim Erkalten in sehr schönen, seideglänzenden Nadeln absetzt. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Hippursaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{18}H_8NO_5$. Wird Hippursäure in 50° C. heissem Holzgeist gelöst, die Lösung bei dieser Temperatur mit Salzsäure gesättigt, und schliesslich bis zum Sieden erhitzt, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, aus der nach voranfgegangener Neutralisation mit kohlensaurem Natron das aufgelöste hippursaure Methyloxyd durch Aether ausgezogen wird. Es bleibt beim Verdunsten der abgenommenen ätherischen Lösung krystallinisch zurück. Durch Umkrystallisiren gereinigt, bildet es weisse, durchscheinende vierseitige Prismen; es ist in Alkohol, Holzgeist und Aether in jedem Verhältnisse löslich, wird durch Wasser aus den beiden ersten Lösungsmitteln gefällt. Es löst sich in 120 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 60 Thln. Wasser von 30° C. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es erst zu einem

Oele, welches sich später löst. Beim Erkalten dieser heiss gesättigten Lösung setzt es sich in Krystallen ab. — Für sich erhitzt, schmilzt es bei 60° C., und nimmt beim Erkalten ein strahlig krystallinisches Gefüge an. Bei 120° bis 140° C. verwandelt es sich in Dampf, bei 140° C. wird es gelb; bei 205° C. zerlegt es sich unter Ausgabe von Ammoniak und Benzonitril, und eine reichliche Menge Kohle bleibt zurück. Ammoniakgas erzeugt damit Hippuramid (Jacquemin und Schlagdenhaufen[1]).

Hippursaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{18}H_8NO_5$. Leitet man Salzsäuregas in eine zum Sieden erhitzte Lösung der Hippursäure in 95grädigem Alkohol, und giesst man den überdestillirenden Alkohol mehrere Male zurück, so ist nach mehreren Stunden alle Hippursäure in Hippursäureäther verwandelt, der aus der zuletzt dickligen sauren Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser als schweres Oel zu Boden fällt. Dieses Oel gesteht, nachdem es durch Waschen mit Wasser von der beigemischten Säure und Alkohol befreit ist, zu einer festen krystallinischen Masse.

Das hippursaure Aethyloxyd krystallisirt in langen, fettig anzufühlenden, weissen seideglänzenden Nadeln, ist geruchlos, schmeckt scharf, dem Terpenthinöl ähnlich, ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, mehr in heissem; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Vermischt man die alkoholische Lösung mit etwas Wasser, so scheidet sich der Aether oft in mehr als einen halben Zoll langen sternförmig gruppirten Krystallen aus.

Es hat 1,043 specif. Gewicht bei 23° C., schmilzt bei 44° C., lässt sich nicht unzersetzt destilliren. — Leitet man über die in gelinder Wärme geschmolzene Verbindung trocknes Chlorgas, so erfolgt eine Absorption unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas. Zuletzt durch Erwärmen von überschüssigem Chlor befreit, erscheint die gebildete Substanz weiss und riecht wie Benzoxylchlorid, ohne jedoch mit Wasser Benzoësäure zu bilden. Sie ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und setzt sich beim Verdampfen dieses Lösungsmittel in schönen büschelförmigen Krystallen ab. Ihre Zusammensetzung ist nicht ermittelt (Stenhouse[2]).

Anhang.

Chlorhippurin: $C_{18}H_6ClNO_2$. Mit diesem Namen belege ich das S. 116 erwähnte, von Schwanert[3]) beschriebene feste krystallinische Product, welches bei der Destillation einer Mischung von etwa 10 Grm. Hippursäure und 28 Grm. fünffach Chlorphosphor zwischen 220° und

[1]) Compt. rend. Bd. 45, S. 1015. — Chemisches Centralblatt 1858, S. 188.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 31, S. 148.
[3]) Annalen der Chemie, Bd. 112, S. 59 ff.

250° C. übergeht, und sich in der Vorlage verdichtet, nachdem zwischen 120° und 200° C. zuerst Phosphoroxychlorid und hernach hauptsächlich Benzoxylchlorid abdestillirt sind.

Was zwischen 220° und 250° C. destillirt, wird am besten gesondert aufgefangen, die inzwischen fest gewordene Substanz zwischen Papier abgepresst und mit Aether übergossen, womit sie beim Erwärmen zu einem gelblichen Oel zerfliesst, ohne sich in erheblicher Quantität zu lösen. Beim freiwilligen Verdunsten der das Oel bedeckenden Aetherschicht in einem lose bedeckten Becherglase krystallisirt die Verbindung in ziemlich grossen Prismen. Die Gegenwart von Aether befördert diese Krystallisation in hohem Grade; auch starke Abkühlung begünstigt dieselbe. Aus alkoholischer Lösung ist sie nur schwierig krystallisirt zu erhalten.

Von dieser Verbindung ist ein Theil auch in dem zwischen 180° und 200° C. übergegangenen, grösstentheils aus Benzoxylchlorid bestehenden Destillat enthalten und kann daraus leicht durch Schütteln mit Wasser oder kohlensaurem Natron gewonnen werden. Nachdem hierdurch alles Benzoxylchlorid zersetzt ist, bleibt das beigemengte Chlorhippurin als gelbliches Oel zurück, welches nach längerem Stehen unter einer Glocke neben Schwefelsäure krystallisirt.

Das Chlorhippurin krystallisirt in farblosen, flachen vierseitigen monoklinoëdrischen Säulen, die an den Enden durch zwei Flächen begrenzt sind; es schmilzt zwischen 40° und 50° C. zu einem farblosen Liquidum und riecht dabei stark nach Benzonitril, destillirt bei etwa 220° C. unverändert über. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich.

Das Chlorhippurin zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Schmelzendes Kali bewirkt nur eine unbedeutende Ammoniakentwickelung, weil der grösste Theil der Substanz sich verflüchtigt, ehe die zu ihrer Zersetzung erforderliche Temperatur erreicht ist. Bringt man aber zu schmelzendem Kalihydrat in einer tubulirten Retorte das Chlorhippurin in kleinen Portionen, und giesst das überdestillirende Oel häufig zurück, so wird eine ziemlich bedeutende Menge unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Im Rückstande befindet sich benzoësaures Kali. — Alkoholische Kalilauge löst es in ziemlicher Menge, doch wird selbst bei anhaltendem Kochen kaum Ammoniak entwickelt. Auf Zusatz von Wasser fällt nachher die Verbindung unverändert als Oel nieder. — Mit concentrirter wässeriger Kalilauge kann es 24 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. — Wässeriges Ammoniak wirkt bei 100° C. nicht darauf ein; beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre färbt sich das Ammoniak roth, in der Flüssigkeit findet sich hernach nur sehr wenig Salmiak; der grösste Theil der Verbindung ist unverändert geblieben.

Trockenes Salzsäuregas wird davon nahezu in der Gewichtsmenge absorbirt, welche 1 Atom Salzsäure auf 1 Atom Chlorhippurin ent-

spricht. Die salzsaure Verbindung ist in Aether unlöslich, in absolutem Alkohol leicht löslich. Beim Stehen der alkoholischen Lösung unter einer Glocke mit Schwefelsäure verdunstet mit dem Alkohol auch Salzsäure.

Dichlorhippurin: $C_{18}H_5Cl_2NO_2$, ist nach Schwanert in den allerletzten Antheilen der Destillationsproducte enthalten, welche beim Erhitzen der obigen Mischung von Hippursäure und fünffach Chlorphosphor übergehen. Man sammelt dieselben für sich, rectificirt und fängt wiederum das zuletzt Uebergehende auf. Es krystallisirt schon im Halse der Retorte und ist leicht in Aether löslich, durch welche letztere Eigenschaft es sich von dem Monochlorhippurin unterscheidet. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in Krystallen ab.

Ueber die Natur und chemische Constitution obiger beiden Verbindungen lassen sich zur Zeit nur Vermuthungen aussprechen. Ich habe sie Chlorhippurine genannt, um damit eine Beziehung anzudeuten, in der sie zu der Zusammensetzung des Ammoniaks stehend gedacht werden können, wie S. 116 besprochen ist.

Hipparaffin: $C_{16}H_8NO_2$. Mit diesem Namen hat Schwarz[1]) eine krystallinische Substanz belegt, welche sich bei der S. 117 besprochenen Zersetzung der Hippursäure durch Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Wasser unter allmäligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in kleiner Menge zugleich mit Benzamid erzeugt. Sie bildet sich in grösserer Menge, wenn man der gelinde erwärmten Mischung von wässeriger Hippursäure und Bleisuperoxyd eine grössere Menge Schwefelsäure oder Salpetersäure hinzufügt, als nöthig ist, um das gebildete hippursaure Bleioxyd zu zersetzen.

Beim gelinden Erwärmen von Hippursäure mit einem grossen Ueberschuss von Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird nach sehr lebhafter Kohlensäure-Entwickelung die ganze Masse plötzlich fest durch Bildung einer Masse seideglänzender Nadeln von jenem Hipparaffin. Die steif gewordene Masse wird noch heiss auf ein Filter gebracht, und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Das Filtrat setzt beim Erkalten noch Hipparaffin ab. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird getrocknet, fein gepulvert, mit viel starkem Alkohol ausgekocht, heiss filtrirt und das Ungelöste noch auf dem Filter mit kochendem Alkohol ausgewaschen.

Das aufgelöste Hipparaffin scheidet sich beim Erkalten und beim Verdampfen des Alkohols in sehr schönen, büschelförmig vereinigten, silberweissen, äusserst voluminösen Nadeln ab. Da sie eine grosse Menge von Alkohol einschliessen, so zerfliesst die ganze Masse beim Trocknen durch Erwärmen; man muss sie deshalb zwischen Papier unter einer Glocke mit Schwefelsäure trocknen. Die so getrocknete Substanz wird zur wei-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 75, S. 201.

teren Reinigung zerrieben, mit Wasser, dem ein paar Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, um beigemengte Hippursäure besser zu entfernen, gekocht und auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus dem wässerigen Filtrat setzt sich beim Erkalten noch eine geringe Menge Hipparaffin in feinen Nadeln ab.

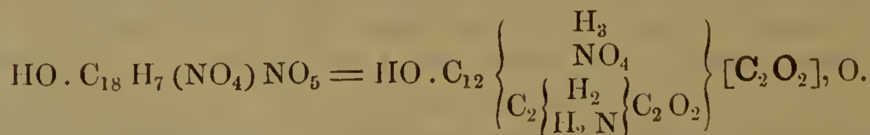
Das so gereinigte Hipparaffin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in mikroskopischen, sehr feinen Nadeln, die nach dem Ende spitz zulaufen; es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol ziemlich, in Aether sehr leicht löslich. Die Lösungen reagiren neutral. Es ist sehr weich, und daher nicht gut zu pulvern, schmilzt bei ohngefähr 200° C. und destillirt bei höherer Temperatur theilweise unverändert. Der Rückstand ist schwarz gefärbt. Es verbrennt an der Luft mit leuchtender russender Flamme.

Kalilauge, Ammoniak, Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure wirken selbst beim Kochen nicht verändernd darauf ein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entweicht Ammoniak, doch bleibt immer ein grosser Theil des Hipparaffins unzersetzt. — Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte und beim Erwärmen bräunt sich die Lösung. Auf Zusatz von Wasser scheidet es sich meist unverändert wieder aus. — Auch heisse concentrirte Salpetersäure löst es ohne Zersetzung; rothe rauchende Salpetersäure löst es schon in der Kälte. Nachdem diese Lösung bis zum Kochen erhitzt gewesen ist, bringt Wasser keine Fällung mehr hervor.

Durch Behandlung mit Bleisuperoxyd oder chromsaurem Kali für sich oder mit Säuren, durch Jod wie auch durch chlorsaures Kali und Salzsäure wird es nicht wesentlich verändert. Dieser auffallenden Beständigkeit wegen ist der Körper Hipparaffin genannt.

Nitrohippursäure.

Amidoacetoxyl-Nitrobenzoësäure. — Zusammensetzung:



$$HO \,.\, C_{18}\, H_7\, (NO_4)\, NO_5 = HO \,.\, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2\, N \end{matrix} \right\} C_2\, O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O.$$

Die Nitrohippursäure [1]) krystallisirt aus heisser wässeriger oder aus alkoholischer Lösung in feinen, seideglänzenden, weissen Nadeln ohne Krystallwasser, verliert bei 150° C. nicht an Gewicht, schmilzt zwischen 150° und 160° C. zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ueber 160° C. erhitzt, färbt sie sich röthlich und erstarrt dann nicht mehr beim Erkalten. Doch bilden sich nach dem Auflösen dieser Masse in siedendem Wasser beim Erkalten Krystalle,

[1]) Bertagnini, Annalen der Chemie, Bd. 78, S. 100 ff.

welche Bertagnini für unveränderte Nitrohippursäure hält. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, doch etwas mehr als Hippursäure (1 Thl. Säure in 271 Thln. Wasser von 23° C.). Von kochendem Wasser wird sie leicht gelöst. Die heisse concentrirte Flüssigkeit wird beim Abkühlen milchig durch Abscheidung von Oeltropfen, welche später krystallisiren. Sehr geringe Mengen fremdartiger Beimischung machen die Nitrohippursäure in kaltem Wasser leichter löslich, und erschweren ihre Krystallisation. Namentlich unterstützt phosphorsaures Natron ihre Löslichkeit in kaltem Wasser erheblich. — Sie löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Die Darstellung der Nitrohippursäure geschieht am besten auf die Weise, dass man 1 Thl. Hippursäure in 4 Thln. kalter rauchender Salpetersäure löst und dann unter Vermeidung von Erwärmung, am besten in einem mit Eis umgebenen Gefässe, ein der angewandten Menge Salpetersäure gleiches Volumen Schwefelsäure hinzufügt. Auch kann man die Salpetersäure und Schwefelsäure vorher mischen, und in diesem Gemisch die Hippursäure kalt lösen. Man lässt das Ganze zwei Stunden stehen, während welcher Zeit die Umwandlung vollendet ist, und trägt die Flüssigkeit unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in das dreifache Volumen Wasser ein. Nach zwölf Stunden hat sich die gebildete Nitrohippursäure (dem Gewicht nach etwa die Hälfte von der angewandten Hippursäure) in schönen Nadeln ausgeschieden. Um den noch gelösten Theil zu gewinnen, neutralisirt man die freie Schwefelsäure und Salpetersäure zum grössten Theile mit kohlensaurem Natron, bis Trübung eintritt, und überlässt die Lösung dann einige Zeit sich selbst.

Um die so erhaltene, meist gelb gefärbte Säure zu reinigen, wäscht man sie zunächst mit etwas kaltem Wasser, kocht dann mit einer geringeren Menge Wasser, als erforderlich ist, um alle Nitrohippursäure zu lösen, giesst die Lösung von dem zu einem Oel geschmolzenen, ungelöst gebliebenen Theil ab, lässt das Gelöste auskrystallisiren, kocht mit der Mutterlauge die ungelöst gebliebene Nitrohippursäure aufs Neue aus, und so fort, bis Alles gelöst und umkrystallisirt ist. Die auf ein gemeinschaftliches Filter gebrachten Krystallisationen sind nach Abwaschen mit kaltem Wasser reine Nitrohippursäure.

Bertagnini hat die interessante Beobachtung gemacht, dass ebenso wie die Benzoësäure in dem Thierkörper zu Hippursäure umgewandelt wird, auch die Nitrobenzoësäure, deren Genuss der Gesundheit nicht nachtheilig ist, beim Durchgang durch den Körper in Nitrohippursäure übergeht, die sich hernach im Harn findet. — Der nach einiger Zeit gelassene saure Harn lässt die gelöste Nitrohippursäure weder unmittelbar, noch nach dem Eindampfen, auf Zusatz von Salzsäure fallen. Um sie zu gewinnen, muss man den eingedampften Harn nach Zusatz von Salzsäure mit Aether schütteln, dem noch etwas Alkohol zugesetzt wird, um die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten zu erleichtern. Die stark braun gefärbte ätherische Lösung setzt dann beim freiwilli-

gen Verdunsten zunächst die unreine Nitrohippursäure als braune, in kleinen Warzen krystallisirte Substanz ab; bei weiterer Concentration scheiden sich Chlornatrium und Harnstoff aus. Zur weiteren Reinigung befreit man jene unreine Säure durch Abtropfenlassen auf einem Filter, Auspressen und Eintrocknen auf einem Ziegelsteine möglichst gut von der Mutterlauge, krystallisirt aus heissem Wasser um, kocht die noch bräunlich gefärbten Krystalle fünf Minuten lang mit überschüssiger Kalkmilch, und zersetzt das Filtrat mit Salzsäure. Nach nochmaligem Umkrystallisiren der abgeschiedenen Krystallmasse ist die Säure rein.

Die Nitrohippursäure lässt sich ebensowenig wie die Hippursäure destilliren. Es sublimirt zwar eine krystallinische Säure, doch ist dieselbe Nitrobenzoësäure. Bei raschem starkem Erhitzen tritt der Geruch nach Zimmtöl auf. — Beim Erhitzen mit Kalk wird Ammoniak entbunden, und ein röthliches nach Zimmtöl riechendes Oel geht über. — Beim Erwärmen mit starker Kalilauge wird sie gelbbraun, giebt Ammoniak aus und färbt sich bei stärkerer Hitze unter Wasserstoffentwickelung purpurroth. — In Schwefelammonium gelöste Nitrohippursäure wird durch Schwefelwasserstoff in Amidohippursäure verwandelt.

Die Nitrohippursäure erfährt durch Kochen mit Säuren eine ganz ähnliche Zersetzung wie die Hippursäure. Durch stundenlanges Sieden mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure wird sie ganz in Nitrobenzoësäure und salzsaure Amidoessigsäure verwandelt. Ebenso wirkt in gelinder Wärme die Schwefelsäure.

Wird durch eine Lösung der Nitrohippursäure in concentrirter Salpetersäure Stickoxydgas geleitet, so tritt eine lebhafte Gasentwickelung ein. Wahrscheinlich entsteht hierbei Nitrobenzoglycolsäure.

Nitrohippursaure Salze. Sie sind meist in Wasser und Alkohol löslich und krystallinisch. Die der Alkalien verpuffen beim Erhitzen und verbreiten dabei den Geruch des Zimmtöls.

Das Kali- und Natronsalz erhält man durch Neutralisation der concentrirten heissen wässerigen Lösung der Säure durch kohlensaures Kali, Eindampfen im Wasserbad, und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Beim freiwilligen Verdunsten dieser alkoholischen Lösung setzen sie sich in krystallinischen Krusten ab. Durch Umkrystallisiren aus starkem kochendem Alkohol erhält man besonders das Natronsalz in regelmässigeren Krystallen. Beide sind leicht löslich in Wasser und reagiren alkalisch.

Das neutrale Ammoniaksalz verliert beim Eindampfen Ammoniak und wird schnell sauer. Es bleibt zuletzt ein krystallinischer Rückstand, welcher vielleicht aus einem sauren Salz besteht.

Das Barytsalz, durch Neutralisiren der Säure mit Barytwasser erhalten, scheidet sich nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure beim Erkalten in zusammengewachsenen, weissen Nadeln ab.

Das Kalksalz: $CaO . C_{18}H_7(NO_4)NO_5 + 3 HO$, ist dem Barytsalz ganz ähnlich, löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser und auch wenig in Alkohol. Die Lösung reagirt neutral. Die Krystallnadeln geben ihr Wasser zwischen 100⁰ und 110⁰ C. vollständig aus. — Das Magnesiasalz ist in Wasser und Alkohol löslich, und setzt sich am besten aus alkoholischer Lösung in weissen Kryställchen ab.

Das Eisenoxydsalz scheidet sich beim Vermischen von nitrohippursaurem Kali mit Eisenchloridlösung als gelber flockiger Niederschlag ab, der sich in siedendem Wasser löst, aber nicht daraus krystallisirt.

Das Zinksalz: $ZnO . C_{18}H_7(NO_4)NO_5 + 6 HO$, erhält man durch Zusatz von Chlorzink zu einer ziemlich concentrirten, lauwarmen Lösung des Kalksalzes. Es erfüllt nach einiger Zeit die ganze Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden. Trocken bildet es eine glänzende krystallinische Masse, ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, mehr in den heissen Flüssigkeiten. Es verliert sein Krystallwasser zwischen 100⁰ bis 110⁰ C.

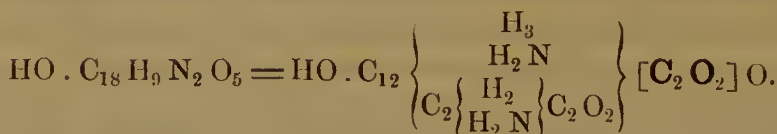
Das Bleisalz: $PbO . C_{18}H_7(NO_4)NO_5$, setzt sich beim Vermischen von salpetersaurem Bleioxyd mit einer concentrirten siedenden Lösung von nitrohippursaurem Kalk als schwerer weisser Niederschlag ab, welcher fast augenblicklich krystallinisch wird. Das durch Fällung aus kalter Lösung erhaltene Salz enthält 5 At. Krystallwasser.

Das Kupferoxydsalz: $CuO . C_{18}H_7(NO_4)NO_5 + 5 HO$, erhält man ebenfalls leicht durch doppelte Zersetzung von nitrohippursaurem Kalk und schwefelsaurem Kupferoxyd. Aus concentrirten Lösungen setzt es sich sogleich als reichlicher hellblauer Niederschlag ab; sind sie verdünnt, so scheidet es sich erst nach einiger Zeit als krystallinische Masse aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten; es setzt sich aus dieser kaum grünlich gefärbten Lösung in sehr zarten Nadeln ab, welche nach dem Trocknen an der Luft eine leichte, seideglänzende, blassblaue Masse bilden. Die 5 Atome Wasser gehen beim Erhitzen auf 100⁰ bis 110⁰ C. fort.

Das Silbersalz: $AgO . C_{18}H_7(NO_4)NO_5$, entsteht durch Zersetzung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Sind diese Salzlösungen verdünnt, so scheidet es sich erst allmälig in Krystallen aus; sind sie concentrirt, so bildet es einen käsigen Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird. Im feuchten Zustande wird es am Lichte schnell zersetzt, im trockenen Zustande nur wenig verändert. Es ist in siedendem Wasser sehr löslich, ziemlich löslich auch in kaltem Wasser und Alkohol.

Amidohippursäure.

Amidoacetoxyl-Amidobenzoësäure. — Zusammensetzung:



$$HO . C_{18} H_9 N_2 O_5 = HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_2 N \\ C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} C_2 O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] O.$$

Die Amidohippursäure [1]) krystallisirt in weissen leichten Blättchen, ist wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem absolutem Alkohol (es bedarf 370 Thle. Wasser von 20° C. und 1200 Thle. Alkohol von 15° C.), unlöslich in Aether, leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Die Lösungen färben sich an der Luft rasch röthlich bis braun. Sie ist auch in Säuren leicht löslich, denen gegenüber sie sich als schwache Basis verhält.

Diese Amidosäure entsteht aus der Nitrohippursäure durch Auflösen in gesättigtem Schwefelammonium, wobei sich viel Wärme entwickelt und die Flüssigkeit sich braun färbt, und durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung. Der Ueberschuss von Schwefelammonium wird schliesslich verdampft, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, bis zur schwach sauren Reaction mit Salpetersäure versetzt und zur Krystallisation hingestellt. Erst nachdem sie ziemlich concentrirt geworden ist, scheiden sich daraus Krystallmassen ab, welche durch Behandlung mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen sind. Man erhält sie vollkommen weiss, wenn man nur so viel kochenden Alkohol zur Lösung verwendet, dass sie ohne weiteres Eindampfen sogleich beim Erkalten auskrystallisirt. Beim Abdampfen, selbst unter einer Glocke mit Schwefelsäure färbt sie sich stets roth.

Sie hält hartnäckig Wasser zurück, etwa ein Atom auf zwei Atome Amidohippursäure, welches auch bei 100° C. noch nicht fortgeht. Sie verliert dasselbe aber zwischen 120° und 130° C. Schon bei 150° C. wird sie zersetzt.

Sie löst sich in Kalilauge ohne Ammoniakentwickelung, und bildet damit eine braune Lösung, aus welcher durch Salzsäure nichts gefällt wird. Beim Erhitzen mit Kalilauge in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° C. wird Ammoniak frei.

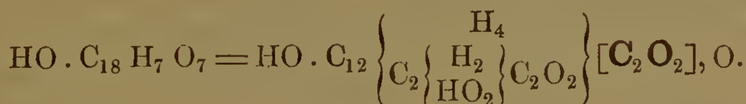
Aus der Lösung in sehr concentrirter Salzsäure scheiden sich nach einiger Zeit braune Krystallblättchen ab, welche Schwanert nach dem Abpressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure nach der Formel der salzsauren Amidohippursäure: $HO . C_{18} H_9 N_2 O_5, HCl$, zusammengesetzt fand. Sie geben an der Luft, wie auch beim Trocknen über Schwefelsäure, beständig Salzsäure aus.

---

[1]) Schwanert, Annalen der Chemie, Bd. 112, S. 70 ff.

Benzoglycolsäure.

Oxyacetoxyl-Benzoësäure. — Zusammensetzung:



$$HO . C_{18} H_7 O_7 = HO . C_{12} \left\{ C_2 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} C_2 O_2 \end{matrix} \right\} \right. [C_2 O_2], O.$$

Sie enthält, wie letztere Formel ausspricht, ein Atom Wasserstoff der Benzoësäure durch das sauerstoffhaltige Radical der Oxyessigsäure (Glycolsäure) substituirt, welche Betrachtungsweise sowohl durch die Bildungsweise der Benzoglycolsäure, wie auch durch ihr chemisches Verhalten, besonders durch die leichte Zersetzbarkeit in Benzoësäure und Oxyessigsäure volle Bestätigung erhält.

Die Benzoglycolsäure [1]) krystallisirt aus Alkohol beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich grossen, dünnen, farblosen Prismen. Aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze fällt sie auf Zusatz von Säuren als weisses, leichtes, krystallinisches Pulver nieder. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, wovon sie indess allmälig zersetzt wird. Mit einer zur völligen Auflösung ungenügenden Menge Wassers erhitzt, schmilzt sie zu ölartigen Tropfen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Sie lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen, liefert vielmehr beim Erhitzen zum Husten reizende, Benzoësäure enthaltende Dämpfe, mit Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes.

Die Darstellung der Benzoglycolsäure gelingt auf folgende Weise. Lufttrockene gepulverte Hippursäure wird unter fortwährendem Reiben in einem Mörser mit so viel käuflicher Salpetersäure versetzt, dass ein dünner Brei entsteht. Die Masse wird dann in einen hohen, nur zur Hälfte damit gefüllten Cylinder gebracht, und ein Strom von Stickoxydgas hindurchgeleitet, welches bei nicht zu rascher Entwickelung vollständig davon absorbirt wird, während gleichzeitig unter Aufschäumen der Flüssigkeit eine reichliche Menge Stickgas entweicht. Die Hippursäure verschwindet dabei allmälig, und die Flüssigkeit wird zuletzt ganz klar. Man fährt mit dem Einleiten von Stickoxyd so lange fort, bis die Lösung eine deutlich grüne Farbe angenommen hat. Die ganze Operation ist in fünf bis sechs Stunden beendet.

Noch während des Durchleitens von Stickoxyd scheidet sich aus der klaren Lösung ein Theil der gebildeten Benzoglycolsäure aus; die Hauptmenge fällt aber erst auf Zusatz von Wasser nieder. Nachdem

---

[1]) Socoloff und Strecker, Annalen der Chemie, Bd. 80, S. 17. — Gössmann, daselbst, Bd. 90, S. 181.

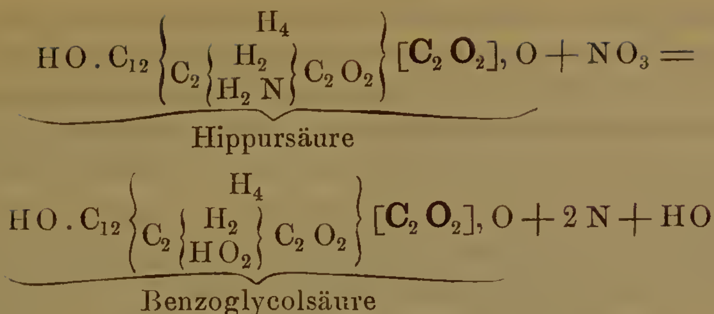
man das Ganze mit viel Wasser vermischt hat, und die dabei warm gewordene Flüssigkeit wieder ganz erkaltet ist, bringt man die abgeschiedene Benzoglycolsäure auf ein an der Spitze doppelt gelegtes Papierfilter, und wäscht mit möglichst kaltem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser sich frei von Salpetersäure erweist.

Dieses noch schwach gelblich gefärbte Product wird zur weiteren Reinigung in Wasser vertheilt und mit Kalkmilch neutralisirt, wobei der anfangs dünne Brei nach kurzer Zeit fast ganz zu einer festen Masse gesteht. Das Kalksalz wird durch Erwärmen der Flüssigkeit gelöst und diese dann langsam erkalten gelassen, wobei das Salz in sehr langen feinen Nadeln auskrystallisirt. Es wird durch Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und starkes Auspressen vollkommen weiss. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen noch mehr davon. — Um aus dem Kalksalz die reine Säure zu erhalten, wird seine wässerige Lösung in der Kälte mit Salzsäure gefällt, oder auch man fällt aus seiner alkoholischen Lösung den Kalk mit Schwefelsäure aus. Sie scheidet sich aus der vom Gyps abfiltrirten alkoholischen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich grossen, farblosen Prismen ab. Im ersteren Falle fällt sie als leichtes krystallinisches weisses Pulver nieder.

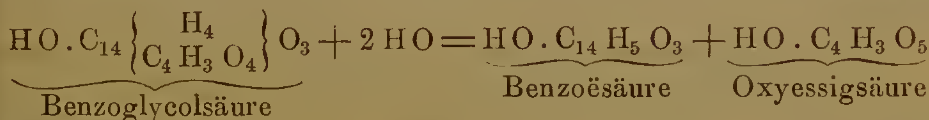
Es ist noch nicht versucht, die Benzoglycolsäure direkt aus Benzoësäure und Oxyessigsäure zusammenzusetzen; doch dürfte an dem Gelingen des Versuches um so weniger zu zweifeln sein, als es Socoloff und Strecker gelungen ist, die homologe und durchaus analoge Benzomilchsäure aus Benzoësäure und Oxypropionsäure künstlich zu erzeugen.

Nach Gössmann kann man die Benzoglycolsäure auch auf die Weise darstellen, dass man Hippursäure in einem Ueberschuss von ziemlich verdünnter Kalilauge löst, und in der Kälte einen langsamen Strom von Chlorgas einleitet. Wenn die alsbald eintretende lebhafte Entwickelung von Stickgas aufhört, so zerstört man das gebildete unterchlorigsaure Kali durch Zusatz und genaue Neutralisation mit Salzsäure, dampft in gelinder Wärme ein, und schlägt dann die Benzoglycolsäure mittelst verdünnter Salzsäure nieder; die Reinigung geschieht, wie zuvor angegeben, oder indem man die Säure in Aether löst, die ätherische Lösung in ein Kölbchen über eine verhältnissmässig sehr geringe Wasserschicht giesst, und nun den Aether vorsichtig abdestillirt. In dem Maasse, als derselbe sich verflüchtigt, sättigt sich das Wasser, und die überschüssige Säure scheidet sich dann ölartig ab. In diesem Zustande ist sie frei von etwa unzersetzt gebliebener Hippursäure und Benzoësäure.

In dem einen und andern Falle ist der Process der Umwandlung der Hippursäure in Benzoglycolsäure ein sehr einfacher, und beruht auf der Zerstörung des Amids im Amidoacetoxyl unter gleichzeitigem Ersatz durch die Atomgruppe HO_2, wie folgende Gleichung ausweist:



Die Benzoglycolsäure erleidet schon durch längeres Kochen der wässerigen Lösung eine allmälige Zersetzung in Benzoësäure und Oxyessigsäure; besonders rasch aber erfolgt diese Spaltung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Dagegen verträgt sie, nachdem sie an Basen gebunden ist, anhaltendes Kochen mit Wasser, ohne im Geringsten verändert zu werden. Sie verhält sich demnach ganz analog der Hippursäure:



Benzoglycolsaure Salze. Die Benzoglycolsäure ist eine einbasische Säure; ihre Salze sind grösstentheils in Wasser, viele auch in Alkohol löslich, reagiren neutral, und haben einen eigenthümlichen Geschmack.

Das Kalisalz wird durch genaue Sättigung der Säure oder durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali erhalten, setzt sich aus Wasser und Alkohol beim freiwilligen Verdunsten in blumenkohlartigen Massen ab. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen erhält man es in sehr dünnen breiten Tafeln krystallisirt.

Das Natronsalz: $NaO.C_{18}H_7O_7 + 6HO$, krystallisirt viel leichter, als das Kalisalz, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in ziemlich grossen rhombischen Tafeln, die bei 100° C. ihr Wasser verlieren und dabei undurchsichtig werden, aber ihren Glanz behalten. — Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen Ammoniak.

Das Barytsalz: $BaO.C_{18}H_7O_7 + 2HO$, durch Sättigen der Säure mit Barythydrat erhalten, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, die bei 100° C. ihr Wasser verlieren.

Das Kalksalz: $CaO.C_{18}H_7O_7 + HO$, wird leicht durch Neutralisiren der Säure mit Kalkmilch erhalten, krystallisirt in feinen, wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die luftbeständig sind, und ihr Wasser nicht bei 100° C., sondern erst bei 120° C. verlieren. Es bedarf 42,3 Thle. Wasser von 11° C. und 7,5 Thle. Wasser von 100° C. zur Lösung. Ausserdem hat es die Eigenschaft, übersättigte Lösungen zu bilden. Man sieht oft die ganz kalte Lösung, aus der schon ein Theil auskrystallisirt ist, sich trüben und zu einer dicken Gallerte gestehen. —

Das Magnesiasalz wird durch Fällung kochender Lösungen von benzoglycolsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia, und Ausziehen der beim Erkalten erstarrten Masse mit absolutem Alkohol dargestellt. Es krystallisirt beim Abdampfen und Erkalten der alkoholischen Lösung in langen, sehr feinen und grossen Nadeln von sehr voluminöser Beschaffenheit.

Das Eisenoxydsalz: $Fe_2 O_3 . 3 (C_{18} H_7 O_7)$ fällt beim Vermischen der Lösung von benzoglycolsaurem Kalk mit Eisenchlorid als voluminöser amorpher, fleischrother Niederschlag zu Boden, der beim Trocknen an der Luft oberflächlich dunkler wird; ist im Wasser vollkommen unlöslich.

Das Zinksalz: $ZnO . C_{18} H_7 O_7 + 4 HO$, scheidet sich nach dem Vermischen kochender Lösungen von benzoglycolsaurem Kalk und Chlorzink beim Erkalten in farblosen, langen, dünnen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, die das ganze Gefäss erfüllen, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Benzoglycolsaures Bleioxyd. Die kalte Lösung des Kalksalzes wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd reichlich in käsigen Flocken gefällt, die sich schwer in kaltem Wasser lösen, beim Erhitzen mit Wasser zuerst schmelzen, und hernach ganz gelöst werden. Wird der käsige Niederschlag in vielem kalten Wasser beinahe vollständig gelöst, und die filtrirte Salzlösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt, so scheidet sich nach einigen Tagen ein basisches Salz: $3 PbO . 2 (C_{18} H_7 O_7) + 3 HO$, in kleinen Krystallen aus, die zu dichten, halbkugelförmigen Massen vereinigt sind. Es schmilzt bei 100° C., auch nachdem es sein Krystallwasser vollständig verloren hat. — Nach noch längerem Stehen der davon abgegossenen Mutterlauge krystallisirt daraus das neutrale Salz: $PbO . (C_{18} H_7 O_7)$ in dünnen kurzen, sternförmig gruppirten Nadeln aus, die sich von dem basischen Salze leicht durch Schlämmen trennen lassen. Es schmilzt bei 100° C. theilweise, und erleidet dabei eine allmälige Zersetzung.

Versetzt man die kalte Lösung des Kalksalzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein flockiger, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser nicht schmilzt. Uebergiesst man denselben, nach gehörigem Auswaschen, mit viel kaltem Wasser, und lässt man die abfiltrirte Lösung stehen, so setzt sich nach mehreren Tagen das basische Salz: $6 PbO . C_{18} H_7 O_7 + 2 HO$ in Krystallen von ähnlichem Ansehen, wie das neutrale Salz ab. Dasselbe verliert bei 100° C. leicht sein Krystallwasser.

Das Kupfersalz krystallisirt nach dem Vermischen kochender Lösungen von benzoglycolsaurem Kalk und salpetersaurem Kupferoxyd beim Erkalten in schön blauen rhombischen Tafeln. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas löslicher in heissem Wasser. Bei 100° C. werden die Krystalle ganz grün und undurchsichtig.

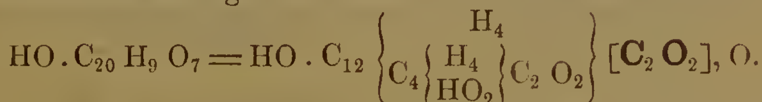
Das Silbersalz: $AgO.C_{18}H_7O_7$, fällt beim Vermischen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd nieder. Mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet es feine weisse mikroskopische Krystalle, welche sich im feuchten Zustande sehr leicht am Lichte schwärzen.

Benzoglycolsaures Aethyloxyd ist noch nicht dargestellt. Leitet man Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von benzoglycolsaurem Kalk, so bildet sich nur benzoësaures Aethyloxyd, welches auf nachherigen Zusatz von Wasser ölartig sich ausscheidet.

Benzomilchsäure.

Oxypropioxyl-Benzoësäure. Von Socoloff und Strecker entdeckt, von Letzterem genauer untersucht[1]).

Zusammensetzung:



$$HO.C_{20}H_9O_7 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$$

Die Benzoglycolsäure ist als Benzoësäure zu betrachten, deren Radical an Stelle von 1 At. Wasserstoff das sauerstoffhaltige Radical der Oxypropionsäure (Milchsäure) enthält. Der Name Benzomilchsäure ist daher nicht ganz passend, sie müsste vielmehr Lactobenzoësäure heissen. Doch wollen wir den einmal eingebürgerten Namen Benzomilchsäure beibehalten.

Sie bildet, aus heissem Wasser oder Aether-Alkohol krystallisirt, farblose Tafeln oder speerförmige Krystalle, die sich fettig anfühlen. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht, ziemlich löslich auch in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser (in 400 Thln.). Beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser schmilzt der ungelöst bleibende Theil. Die heisse Lösung wird beim Erkalten milchig, klärt sich aber allmälig wieder unter Abscheidung von Krystallnadeln. — Sie schmilzt für sich bei 112° C., erstarrt nach dem Erkalten nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse; sublimirt nicht beim Erhitzen auf 120° C. Bei stärkerem Erhitzen geräth sie ins Sieden, und es sublimiren Krystalle, welche Strecker für unveränderte Benzomilchsäure hält.

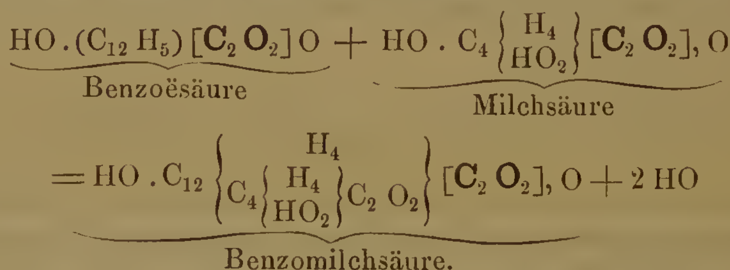
Ihre Darstellung geschieht nach Strecker auf folgende Weise: Man erhitzt ein Gemenge von 10 Thln. syrupdicker Milchsäure und 14 Thln. Benzoësäure in einer Retorte im Oelbade anfangs auf 150° C., wobei Wasser und etwas Benzoësäure sich verflüchtigen, und steigert hernach die Temperatur auf 200° C., wo sie mehrere Stunden lang erhalten

---

1) Socoloff u. Strecker, Annalen der Chemie, Bd. 80, S. 42. — Strecker, daselbst, Bd. 91, S. 359.

wird. Man hat dann im Rückstande eine geschmolzene, schwach braun gefärbte Masse, die beim Erkalten sehr allmälig zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt. Diese besteht aus einem Gemenge von Benzomilchsäure und Benzoësäure, die man durch Kochen mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von kohlensaurem Natron trennt. Hierbei vereinigt sich die Benzomilchsäure als stärkere Säure zuerst mit dem Natron, während die Benzoësäure nebst dem Farbstoff grösstentheils im Rückstande bleibt. Die kleine Menge Benzoësäure, welche noch in der wässerigen Lösung des benzomilchsauren Natrons enthalten ist, kann man dieser leicht und vollständig durch Schütteln mit Aether entziehen. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich hernach die Benzomilchsäure in farblosen Kryställchen aus; man erhält sie durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Aether-Alkohol vollkommen rein.

Obige Bildungsweise wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2]O}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Milchsäure}}$$

$$= \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Benzomilchsäure.}} + 2\,HO$$

Das chemische Verhalten der Benzomilchsäure ist ganz ähnlich dem der Benzoglycolsäure. Schon beim Kochen mit Wasser, sehr schnell beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zerlegt sie sich unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser in Benzoësäure und Oxypropionsäure.

Von ihren Salzen sind folgende dargestellt:

Das Natronsalz wird durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit kochendem absolutem Alkohol erhalten, woraus es in farblosen glänzenden Nadeln anschiesst.

Das Barytsalz: $BaO.C_{20}H_9O_7 + 6\,HO$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzenden, dünnen, sechsseitigen Blättchen, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

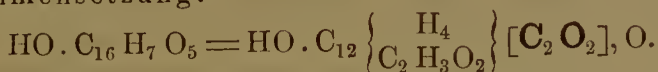
Das Silbersalz: $AgO.C_{20}H_9O_7$, scheidet sich beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Benzomilchsäure in Ammoniak als flockiger Niederschlag ab. Es ist in kochendem Wasser löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen feinen Nadeln.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der neutralen Lösung der benzomilchsauren Salze keinen Niederschlag, und selbst auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein solcher erst nach einiger Zeit, wodurch sich die Benzomilchsäure von der Benzoësäure unterscheidet.

Anissäure; Anisylsäure.

Oxymethyl-Benzoësäure; früher auch Esdragonsäure, Umbellinsäure und Badiansäure genannt. Den Namen Anissäure verdankt sie ihrer Abstammung von dem Anisöl.

Zusammensetzung:



$$HO . C_{16} H_7 O_5 = HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O.$$

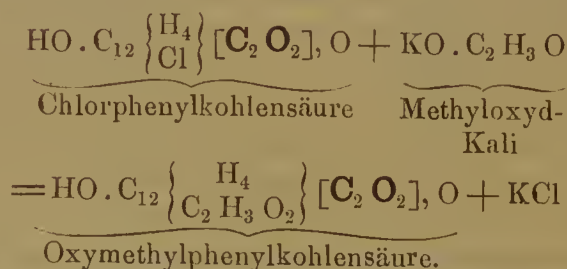
Wie letztere Formel und der Name Oxymethylbenzoësäure aussprechen, ist die Anissäure ein Abkömmling der Benzoësäure, und zwar enthält sie ein Atom Wasserstoff derselben durch ein Atom Oxymethyl: $C_2 H_3 O_2$ substituirt, ein Radical, welches zum Methyl in der nämlichen Beziehung steht, wie das Radical: $H O_2$ zum Wasserstoff.

Bezüglich dieser Betrachtungsweise ist zu bemerken, dass noch keine Thatsachen vorliegen, welche strikt beweisen, dass die Anissäure von der Benzoësäure wirklich abstammt, da es noch nicht gelungen ist, sie aus der Benzoësäure darzustellen, noch auch in ähnlicher Weise, wie die Hippursäure, Benzoglycolsäure und Benzomilchsäure, in zwei Verbindungen zu spalten, deren eine Benzoësäure sein müsste. Sie zeigt jedoch in ihrem chemischen Verhalten eine solche Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, dass man wohl annehmen darf, sie stehe zu dieser in der supponirten Beziehung. Indessen lässt diese Zusammensetzungsweise noch eine andere Auffassung zu, welche namentlich durch die Bildung des Anisols beim Erhitzen der Säure mit Aetzbaryt, wie auch durch die Entstehung von Di- und Trinitranisol nebst der Chrysanisinsäure beim Kochen der Anissäure mit rauchender Salpetersäure unterstützt wird.

Es ist schon S. 54 bemerkt, dass wir zwei isomere Radicale von der empirischen Zusammensetzung $(C_{12} H_5)$ unterscheiden müssen, die in Folge verschiedener molecularer Gruppirung der näheren Bestandtheile verschiedene Eigenschaften haben, und diese auch auf ihre Verbindungen übertragen. Ich habe das eine dieser beiden Radicale zur Unterscheidung von dem andern, im Phenyloxydhydrat enthaltenen Phenyl, Benzyl genannt, nämlich dasjenige, welches in der Benzoësäure, dem Benzol, Benzonitril und anderen Abkömmlingen der Benzoësäure vorhanden ist.

Neben der Benzylkohlensäure (Benzoësäure) existirt unzweifelhaft noch die isomere Phenylkohlensäure, welche aus der Oxyphenylkohlensäure (Salicylsäure) durch Entziehung der beiden intraradicalen Sauerstoffatome, wie auch durch Austausch des Chloratoms gegen 1 Atom Wasserstoff aus der Chlorphenylkohlensäure zu gewinnen sein wird, aus derjenigen gechlorten Säure nämlich, welche aus der Salicylsäure durch Behandlung mit fünffach Chlorphosphor und Zersetzung des Products mit Wasser hervorgeht, und die mit der gleich zusammengesetzten Chlorbenzoësäure

nicht identisch, sondern nur isomer ist[1]. Von beiden Säuren, der Benzylkohlensäure und Phenylkohlensäure, kennen wir die beiden durch Austausch je eines Wasserstoffatoms gegen je 1 Atom HO_2 gebildeten Abkömmlinge, die Oxybenzylkohlensäure (Oxybenzoësäure) und die Oxyphenylkohlensäure (Salicylsäure), von denen die wiederum isomeren Verbindungen, Nitrooxybenzoësäure und Nitrosalicylsäure, weitere Derivate sind. In gleicher Weise existiren nun gewiss auch zwei andere isomere Abkömmlinge, welche je ein Atom Wasserstoff in den beiden Radicalen durch je ein Atom Oxymethyl substituirt enthalten: die Oxymethyl-Benzylkohlensäure und die Oxymethyl-Phenylkohlensäure, und es ist zu erwarten, dass die erstere aus der eigentlichen Chlorbenzoësäure, die andere aus der isomeren, von der Salicylsäure abstammenden gechlorten Säure: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$, etwa aus ihren Aethyloxydverbindungen durch Behandlung mit Methyloxyd-Kali sich werden erzeugen lassen:



$$\underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O}_{\text{Chlorphenylkohlensäure}} + \underbrace{KO . C_2H_3O}_{\text{Methyloxyd-Kali}}$$

$$= \underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O}_{\text{Oxymethylphenylkohlensäure.}} + KCl$$

Als eine von beiden ist jedenfalls die Anissäure anzusprechen. Wenn man erwägt, dass die Salicylsäure und überhaupt die Abkömmlinge der Phenylkohlensäure, wenn sie unter Ausgabe von Kohlensäure sich spalten, stets Phenyloxydhydrat oder Substitutionsproducte desselben liefern, und wenn man ferner in Betracht zieht, dass das Anisol, welches man beim Erhitzen von Anissäure mit Baryt erhält, eine solche Phenylverbindung: Phenyloxyd-Methyloxyd, ist, und dass die Anissäure schon beim Kochen mit rauchender Salpetersäure in Kohlensäure und verschiedene Nitranisole zerfällt, so gewinnt dadurch die Vermuthung einigen Halt, dass die Anissäure von der Phenylkohlensäure abstamme.

Ich halte gleichwohl diese Vorstellung nicht für die richtige; denn abgesehen davon, dass auch die Oxybenzoësäure beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt Phenyloxydhydrat liefert, so führen auch folgende Erwägungen zu dem entgegengesetzten Resultat. Eine genaue Vergleichung nämlich der Anissäure, des Anissäure-Aldehyds und des zugehörenden Alkohols, einerseits mit der Benzoësäure, dem Benzoësäure-Aldehyd und dem Benzoësäure-Alkohol, und anderseits mit der Salicylsäure, dem

---

[1]) Obige Vermuthung hat sich bestätigt. Ich habe seitdem in Gemeinschaft mit Lautemann gefunden, dass die aus der Chlorphenylkohlensäure durch Behandlung mit Natriumamalgam entstehende Phenylkohlensäure mit der gleich zusammengesetzten Benzoësäure nicht identisch ist.

Salieylsäure-Aldehyd und dem Salieylsäure-Alkohol (dem Saligenin) ergiebt, dass die Anissäure uebst zugehörigen Verbinduugen mit den gleichnamigen Verbindungeu der Salicylreihe, obgleich sie diesen hinsichtlich der empirischen Zusammensetzung viel näher stehen, doch weit weniger Aehnlichkeit haben, als mit den correspondirenden Verbindungen der Benzoëreihe. Dies zeigt sich besonders deutlich bei Vergleichung jener drei Aldehyde; denn das Aldehyd der Anissäure theilt eben so wenig wie das der Benzoësäure die auffallend sauren Eigenschaften, welche das Salicylsäure-Aldehyd, wie kein anderes bis jetzt bekanntes Aldehyd besitzt.

Auch der Umstand verdient noch Beachtung, dass die Anissäure, in welcher bis jetzt immer nur 1 Atom Wasserstoff durch andere Elemente hat substituirt werden können, dem Einflusse der betreffenden Agentien, in gauz ähnlieher Weise, wie wir es bei der Benzoësäure sehen, einen viel grösseren Widerstand entgegensetzt, als die Salieylsäure und ihre Abkömmlinge, welehe so leicht den Austausch mehrerer Wasserstoffatome durch Chlor, Untersalpetersäure u. s. w. gestatten.

Diese Erwägungen sind es, welche es nach meinem Dafürhalten wahrscheinlicher machen, dass die Anissäure von der Benzylkohlensäure, als dass sie von der Phenylkohlensäure derivirt.

Kehren wir nun zur Beschreibung der Anissäure zurüek. Sie ist isomer mit der Oxytoluylsäure (Mandelsäure), dem salicylsauren Methyloxyd und dem noch nicht dargestellten, aber sicher existirenden oxybenzoësaureu Methyloxyd.

Anissäure . . . . $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$

Oxytoluylsäure (Mandelsäure) . . . . $HO \cdot C_{14}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ H O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$

Salieylsaures Methyloxyd (Gaulteriolöl) . . . . . . $C_2 H_3 O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Sie bildet farblose, glänzende Krystalle, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen. Ihre Grundform ist ein sehiefes rhombisches Prisma mit Winkeln von 114° und 66° C. Sie ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich leieht löslich in koehendem Wasser. Aueh von Alkohol und Aether, besonders von den heissen Flüssigkeiten, wird sie in reichlicher Menge gelöst. Diese Lösungen reagiren schwach sauer. Sie schmilzt bei 175° C., erstarrt beim Erkalten sogleich wieder zu einer krystallinischen Masse. Stärker erhitzt, sublimirt sie ohne Zersetzung in weissen Nadeln. Sie siedet bei 275° bis 280° C., verbrennt, auf dem Platinblech erhitzt, mit russender Flamme.

Die Anissäure entsteht leicht aus dem Anis-Alkohol, dem Anisyloxydhydrat (s. d. Bd. I, S. 563) und dem Anis-Aldehyd dureh die gewöhnliehen Oxydationsmittel, aus letzterem selbst schon durch Kochen mit Kalilauge bei Luftzutritt. — Man stellt sie gewöhnlich aus dem im Anisöl

enthaltenen Anisstearopten dar, wovon das Oel gegen 90 Proc. enthält, und welches man durch Erkalten des Oels auf 0° C., Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol rein gewinnt. Dasselbe schmilzt bei 18° C., riecht schwächer aber angenehmer, als das Anisöl und ist nach der Formel: $C_{20}H_{12}O_2$ zusammengesetzt. Dieselbe Zusammensetzung hat, nebenbei gesagt, auch der flüssige Bestandtheil des Anisöls. Auch das Sternanisöl, Fenchelöl und Esdragonöl enthalten, obwohl in geringerer Menge als jenes, das Anisstearopten, und können daher ebenfalls zur Darstellung der Anissäure dienen. Die reichlichste Ausbeute liefert jedoch immer das käufliche Anisöl, welches zu diesem Zwecke unmittelbar, so wie es ist, verwandt werden kann.

Erhitzt man Anisöl mit dem dreifachen Volumen verdünnter Salpetersäure von 1,106 specif. Gewicht zum Sieden, so wird es zu Oxalsäure und Anisaldehyd oxydirt, kocht man es aber anhaltend mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, so verwandelt es sich in eine gelbe unlösliche Masse und Anissäure[1]), welche beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt. Die Krystallmasse wird mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst, und das Ammoniaksalz mehrere Male umkrystallisirt, bis es nicht mehr gefärbt ist. Durch Zerlegung dieses Salzes mit essigsaurem Bleioxyd erhält man ein schwerlösliches Bleisalz, aus dem man durch Schwefelwasserstoff die Anissäure abscheidet. Cahours empfiehlt, sie durch Sublimation vollends zu reinigen. — Die nach diesem Verfahren dargestellte Säure ist leicht mit Nitranissäure verunreinigt; auch ist die Ausbeute meist nicht sehr bedeutend; man stellt sie daher besser nach folgendem Verfahren[2]) dar.

In einem geräumigen Gefässe werden 6 Thle. doppelt-chromsaures Kali in 9 Thln. Wasser gelöst, dann 7 Thle. concentrirte Schwefelsäure und gleich darauf unter Umrühren 1 Thl. Anisöl zugesetzt. Nach einigen Minuten beginnt eine sehr heftige Einwirkung unter bedeutendem Aufschäumen, so dass die Masse leicht übersteigt, wenn das Gefäss nicht geräumig genug war. Man setzt nach einer halben Stunde kaltes Wasser hinzu, um die gebildete Anissäure abzuscheiden, und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Die Ausbeute der auf diese Weise bereiteten Säure beträgt nach Zervas 50 Procent vom Gewicht des angewandten Anisöls.

Verwandlungen der Anissäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem kaustischem Baryt zerlegt sie sich in Kohlensäure und phenylsaures Methyloxyd (Anisol). — Chlor und Brom wirken lebhaft darauf ein, und erzeugen unter Freiwerden von Chlor- und Bromwasserstoffsäure Chlor- und Bromanissäure. — Durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure geht sie in Nitroanissäure über; beim Kochen mit rau-

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 2, S. 287, auch in den Annalen der Chemie, Bd. 41, S. 66.

[2]) Zervas, Annalen der Chemie, Bd. 103, S. 339.

chender Salpetersäure wird sie in Kohlensäure und verschiedene nitrirte Substitutionsproducte des Anisols zerlegt. — Rauchende Schwefelsäure[1]), mit Anissäure auf 100° C. erwärmt, verbindet sich damit zu Sulfanisinsäure: $2\,HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}\right)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right],O_2$. Wird aber die Mischung beider auf 140° C. erhitzt, so entsteht unter Freiwerden von Kohlensäure die von Zervas Disulfanisolsäure genannte Verbindung: $2\,HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}\right)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right],O_2$. — Fünffach Chlorphosphor wirkt heftig auf Anissäure ein, und erzeugt damit Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Anissäurechlorid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ Cl$. — Innerlich genommen, geht die Anissäure unverändert in den Harn über (Cannizaro).

Wasserfreie Anissäure, Anissäureanhydrid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O$. — Sie entsteht nach Pisani[2]) beim Erwärmen von trocknem anissaurem Natron mit Phosphoroxychlorid. Man zieht nach beendeter Einwirkung die Masse mit kaltem Wasser aus, filtrirt, presst die auf dem Filter bleibende wasserfreie Säure zwischen Fliesspapier aus, und lässt sie aus Aether krystallisiren. Sie scheidet sich daraus in kleinen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln ab. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; schmilzt bei gegen 99° C., und destillirt bei stärkerem Erhitzen über. Durch langes Kochen mit Wasser geht sie in Anissäurehydrat über. Von wässeriger Kalilauge und Ammoniak wird sie erst beim Erhitzen gelöst und dabei in gewöhnliche Anissäure verwandelt.

Anissaure Salze. Sie sind meist in Wasser löslich und zum Theil schön krystallisirbar. Die mit metallischer Basis sind unlängst von Engelhardt[3]) genauer untersucht.

Anissaures Kali: $KO\,.\,C_{16}H_7O_5$, wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali und Umkrystallisiren aus 70procentigem Alkohol erhalten. Es bildet feine, perlmutterglänzende Blättchen, enthält kein Krystallwasser.

Anissaures Natron: $NaO\,.\,C_{16}H_7O_5 + HO$ (oder $+ 10\,HO$), wie das vorige Salz dargestellt, krystallisirt aus alkoholischer Lösung mit 1 Atom Wasser in durchsichtigen, glänzenden, rhombischen Blättchen. Lässt man dieselben unter der Mutterlauge einige Zeit in einer Schale an der Luft stehen, so verschwinden die Blättchen und an ihrer Stelle erscheinen prächtige, ziemlich grosse Krystalle mit 10 Atomen Wasser, die an der Luft sehr schnell verwittern, und bei 120° C. alles Wasser verlieren.

[1]) Zervas, a. a. O.

[2]) Pisani, Annalen der Chemie Bd. 102, S. 284.

[3]) Journal für praktische Chemie 1858, Bd. 74, S. 419 ff.

Anissaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{16}H_7O_5$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der gesättigten wässerigen Lösung in schönen grossen Würfeln (Cahours), die an der Luft matt werden, und beim Erwärmen alles Ammoniak verlieren; reines Anissäurehydrat bleibt zurück.

Anissaurer Baryt: $BaO . C_{16}H_7O_5$. Er ist in Wasser wenig löslich und kann daher durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum erhalten werden, wobei er nach einigen Minuten sich in rhombischen Blättchen absetzt. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung erhält man ihn in ziemlich dicken, glänzenden rhombischen Tafeln krystallisirt. — Das Strontiansalz: $SrO . C_{16}H_7O_5 + HO$, durch Fällung einer concentrirten heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Strontian erhalten, bildet glänzende schwerlösliche Blättchen, die bei 140° C. ihr Wasseratom verlieren. — Das Kalksalz: $CaO . C_{16}H_7O_5 + HO$ wird durch Sättigen der heissen wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk erhalten, setzt sich beim Erkalten der kochenden Lösung in durchsichtigen, länglichen Blättchen ab, bei langsamem Verdunsten bilden sich flache, kleine prismatische Krystalle. Es verliert sein Wasser bei 170° C.

Es ist Engelhardt nicht gelungen, aus dem Barytsalz durch Kochen mit Barythydrat ein Salz mit 2 Atomen Bariumoxyd darzustellen, eben so wenig hat er auch ein basisches Kalksalz erhalten, wodurch sich die Anissäure wiederum sehr wesentlich von der Salicylsäure unterscheidet.

Anissaure Magnesia: $MgO . C_{16}H_7O_5 + 4 HO$, wird durch Sättigen einer heissen Anissäurelösuug mit Magnesia alba erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in biegsamen, sternförmig gruppirten Nadeln, verliert bei 110° C. sein Wasser.

Anissaures Bleioxyd: $PbO . C_{16}H_7O_5 + HO$, fällt beim Vermischen von anissaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd als weisses schweres Pulver nieder, ist in kochendem Wasser löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen. Es verliert zwischen 80° und 90° C. sein Krystallwasser, backt zusammen und schmilzt zuletzt zu einer glasartigen durchsichtigen gelben Masse. — Ein basisch anissaures Bleioxyd: $PbO . C_{16}H_7O_5 + PbO . HO$, erhält man beim Vermischen einer kochenden Lösung des neutralen Salzes mit basischessigsaurem Bleioxyd als weissen schweren Niederschlag, welchen man von der darüber stehenden Flüssigkeit durch Abgiessen trennt, dann rasch mit Wasser wäscht, und unter einer Glocke über Aetzkali trocknet. Er besteht aus mikroskopischen tafelförmigen Kryställchen, verliert bei 140° C. 1 Atom Wasser.

Ein Kupfersalz fällt beim Vermischen der betreffenden Lösungen mit grünlich blauer Farbe nieder; dieser Niederschlag ist ein Gemenge von basischem Salze und freier Anissäure, die sich unter dem Mikroskop erkennen und mit Aether ausziehen lässt.

Anissaures Silberoxyd: $AgO . C_{16}H_7O_5$, setzt sich beim Vermischen von anissaurem Ammoniak mit einer kochenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als weisser krystallinischer Niederschlag ab, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich, krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

Anissaures Methyloxyd[1]): $C_2H_3O . C_{16}H_7O_5$, entsteht durch Destillation einer Mischung von 2 Thln. wasserfreiem Holzgeist, 1 Thl. Anissäure und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Bei gelindem Erwärmen dieser dunkel carminrothen Flüssigkeit geht zuerst Holzgeist, hernach anissaures Methyloxyd als schweres, bald fest werdendes Oel in die Vorlage über. Es wird erst mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Natron, darauf mit reinem Wasser gewaschen und wiederholt aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Es bildet grosse weisse, glänzende Schuppen von angenehmem schwachem, an Anisöl erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack, ist in Wasser, selbst in kochendem, unlöslich, in Alkohol und Aether, besonders in den heissen Flüssigkeiten, leicht löslich. Es schmilzt bei etwa 47° C., und erstarrt beim Erkalten sogleich wieder zu einer weissen krystallinischen Masse; destillirt in höherer Temperatur unverändert über.

Es verbindet sich nicht, wie das salicylsaure Methyloxyd, mit den Alkalien zu Salzen. Mit Kalilauge erhitzt, zerfällt es in Anissäure und Holzgeist. Mit Ammoniak verwandelt es sich in Anisamid und Holzgeist.

Chlor und Brom wirken lebhaft darauf ein, und erzeugen damit chlor- und bromanissaures Methyloxyd, welche sich weiter unten bei den betreffenden Säuren beschrieben finden. — Rauchende Salpetersäure verwandelt die Verbindung unter sehr lebhafter Reaction in nitroanissaures Methyloxyd.

Anissaures Aethyloxyd[2]): $C_4H_5O . C_{16}H_7O_5$. Es bildet sich leicht durch Zersetzung des Anissäurechlorids mit starkem Alkohol, worauf man es durch Wasser ausscheidet. Einfacher ist es, die Auflösung der Anissäure in etwa dem sechsfachen Gewicht absoluten Alkohols bei 60° C. mit Salzsäure zu sättigen, und hernach zu destilliren. Aus dem sauren Destillat scheidet Wasser den Anissäureäther als schwere Flüssigkeit aus. Man wäscht mit verdünntem kohlensaurem Natron, hernach mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt.

So gereinigt ist das anissaure Aethyloxyd ein farbloses, schweres, ölartiges Liquidum von angenehmen aromatischem Geschmack und einem dem Anisöl ähnlichen Geruch, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet zwischen 250° und 255° C., wird an der Luft allmälig sauer. In seinem sonstigen Verhalten stimmt es fast ganz mit der vorigen Verbindung überein.

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 14, S. 493.
[2]) Cahours, daselbst.

Chloranissäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{16}(H_6,Cl)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$

Sie krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln mit rhombischer Basis, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether, besonders bei Siedhitze leicht löslich, schmilzt bei ohngefähr 176° C., und destillirt in höherer Temperatur unverändert über. Concentrirte Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme auf, setzt sie aber beim Erkalten in feinen Nadeln unverändert wieder ab. Der Rest fällt auf Zusatz von Wasser nieder.

Die Chloranissäure[1]) entsteht, wenn man trocknes Chlorgas in geschmolzene Anissäure leitet, oder wenn man die sehr fein gepulverte Säure in einer mit trocknem Chlor gefüllten Flasche einige Zeit mit diesem Gas in Berührung lässt. Wenn man sieht, dass die gelbe Farbe des Chlors nicht weiter abnimmt, so wird das überschüssige Chlor nebst der gebildeten Salzsäure durch einen trocknen Luftstrom ausgetrieben, darauf die gechlorte Anissäure mit kaltem Wasser ausgewaschen, und wiederholt aus schwachem (40grädigem) Alkohol umkrystallisirt.

Wird die Chloranissäure mit überschüssigem Aetzbaryt erhitzt, so zerfällt sie, analog der Anissäure, in Kohlensäure und chlorphenylsaures Methyloxyd (Chloranisol).

Sie bildet mit den Alkalien lösliche, krystallisirbare Salze. Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sind schwer lösliche, krystallinische Verbindungen, das Blei- und Silbersalz weisse unlösliche Niederschläge.

Chloranissaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{16}(H_6,Cl)O_5$. — Man erhält es durch Behandlung des anissauren Methyloxyds mit Chlor. Es ist eine feste krystallinische Verbindung, zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Holzgeist und chloranissaures Kali.

Chloranissaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}(H_6,Cl)O_5$, entsteht durch Destillation einer mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung der Chloranissäure; zweckmässiger bereitet man es durch Behandlung von anissaurem Aethyloxyd mit Chlor, wobei sich dieses in eine feste krystallinische Masse verwandelt. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst, und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in langen farblosen glänzenden Nadeln, ist leicht schmelzbar und lässt sich unverändert sublimiren. Heisser Alkohol oder Aether lösen sie leicht, Wasser nicht.

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 14, S. 497.

Bromanissäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{16}(H_6,Br)O_5 = H\dot{O}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$

Sie ist der Chloranissäure durchaus ähnlich, krystallisirt in feinen weissen, sehr glänzenden Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, schmilzt bei ohngefähr 204° C., sublimirt bei noch höherer Temperatur in irisirenden Blättchen, und zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkalk in Kohlensäure und bromphenylsaures Methyloxyd.

Sie entsteht[1]) beim Uebergiessen von feingepulverter Anissäure mit Brom. Unter starker Erhitzung entweicht eine Menge Bromwasserstoffsäuregas. Die gebildete röthlichgelbe Masse wird durch Waschen mit Wasser vom beigemengten überschüssigen Brom befreit, und hernach in kochendem Alkohol gelöst. Die beim Erkalten in Krystallnadeln sich abscheidende Säure ist nach nochmaligem Umkrystallisiren rein und weiss.

Die Salze der Bromanissäure sind denen der Chloranissäure vollkommen ähnlich.

Das bromanissaure Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{16}(H_6,Br)O_5$, entsteht durch Behandlung des anissauren Methyloxyds mit Brom, oder durch Kochen einer mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung der Bromanissäure in Holzgeist, worauf man das vierfache Volumen Wasser hinzufügt. Die hierdurch als flockiger Niederschlag ausgeschiedene Substanz wird, wie das nach dem ersten Verfahren erhaltene Rohproduct, mit Wasser gewaschen und aus kochendem starkem Alkohol umkrystallisirt.

Es schiesst in farblosen durchsichtigen Prismen an, ist in heissem Alkohol und Holzgeist leicht, in Aether weniger leicht löslich, schmilzt schon bei gelinder Wärme.

Das bromanissaure Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}(H_6,Br)O_5$, wie die vorige Verbindung aus anissaurem Aethyloxyd erhalten oder auch durch Sättigen einer absolut-alkoholischen Lösung von Bromanissäure mit Salzsäuregas, Erhitzen und Fällen mit Wasser u. s. w. dargestellt, krystallisirt in weissen glänzenden, in Alkohol und Aether löslichen Nadeln, schmilzt bei mässiger Temperatur, lässt sich unzersetzt sublimiren. Kochende Kalilauge zersetzt es in Alkohol und bromanissaures Kali.

[1]) Cahours, a. a. O.

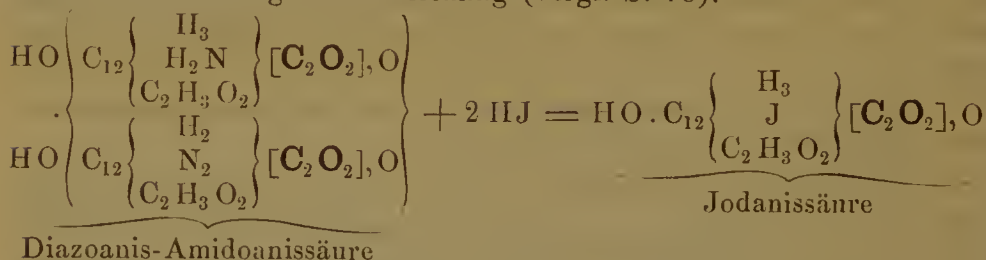
Jodanissäure.

Ist unlängst von Griess[1]) entdeckt.

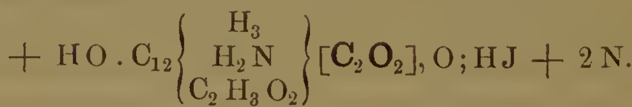
Zusammensetzung: $HO.C_{16}(H_6,J)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\J\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$

Sie krystallisirt in äusserst kleinen weissen Nadeln, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt unverändert. Sie gleicht in ihrem chemischen Verhalten ganz der Chlor- und Bromanissäure.

Die Jodanissäure entsteht leicht durch Zersetzung der weiter unten beschriebenen Diazoanis-Amidoanissäure mit Jodwasserstoff. Wenn man dieselbe mit flüssiger Jodwasserstoffsäure gelinde erwärmt, so entweicht Stickgas und Jodanissäure scheidet sich aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält jodwasserstoffsaure Amidoanissäure gelöst. Die Bildung erklärt sich aus folgender Gleichung (vergl. S. 78):



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}HO\\ \cdot\\ HO\end{matrix}\right\rangle\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\N_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O\end{matrix}}_{\text{Diazoanis-Amidoanissäure}} + 2\,HJ = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\J\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Jodanissäure}}$$

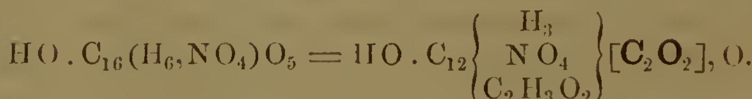


$$+\ \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O;HJ}_{\text{Jodwasserstoff-Amidoanissäure}} + 2\,N.$$

Ueber das chemische Verhalten der Jodanissäure ist zur Zeit noch nichts bekannt. — Von ihren Salzen ist bloss das Silbersalz: $AgO.C_{16}(H_6,J)O_5$ dargestellt. Man erhält es aus der Lösung der Ammoniakverbindung durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd.

Nitroanissäure.

Nitranissäure. — Zusammensetzung:



$$HO.C_{16}(H_6,NO_4)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$$

Sie ist eine gelblichweisse, geruch- und geschmacklose, lockere Substanz, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln. Alkohol

[1]) Privatmittheilung.

und Aether nehmen besonders in der Wärme ziemlich viel davon auf. Die so gesättigten Lösungen gestehen beim Erkalten. Auch in siedender Salpetersäure ist sie ziemlich leicht löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen abgestumpften vierseitigen Prismen ab. Sie schmilzt zwischen 175° und 180° C., lässt sich nur in kleinen Quantitäten unzersetzt destilliren. Bei Anwendung grösserer Mengen wird sie zum Theil zerstört und schwärzt sich unter Verbreitung eines erstickenden Geruchs.

Man erhält die Nitranissäure [1]) leicht durch gelindes Erwärmen der Anissäure mit rauchender Salpetersäure. Sie fällt auf nachherigen Zusatz von Wasser in gelblichen Flocken nieder. — Am zweckmässigsten bereitet man sie direkt aus dem Anisstearopten (s. S. 138) dadurch, dass man dasselbe mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht anhaltend, und so lange kocht, bis die anfangs entstehende schwere ölige Substanz (Anisaldehyd) vollständig verschwunden ist. Die hernach auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken sich abscheidende, noch unreine Nitranissäure wird auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Ablaufende nicht merklich sauer reagirt, darauf in Ammoniak gelöst und das Ammoniaksalz so oft aus Wasser umkrystallisirt, bis es farblos ist. Man fällt dann die reine Säure aus dieser Salzlösung mittelst Salzsäure aus.

Die Nitranissäure wird durch Chlor, Brom und gewöhnliche Salpetersäure nicht weiter verändert. Von heisser rauchender Salpetersäure wird sie je nach der Menge der Säure und der Dauer der Reaction in di- und trinitrophenylsaures Methyloxyd (Dinitranisol und Trinitranisol s. d. Bd. I, S. 417 und 426) verwandelt. Gleichzeitig bildet sich auch noch eine dem trinitrophenylsauren Methyloxyd isomere Verbindung mit sauren Eigenschaften, welche Chrysanissäure genannt ist, und von der ich vermuthe, dass sie mit der ebenfalls gleich zusammengesetzten Trinitrokresylsäure: $HO . C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ (NO_4)_3 \end{matrix} \right\} O$ identisch ist.

Die Nitranissäure wird durch Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure vollständig zerstört. Fünffach Chlorphosphor erzeugt damit neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid eine dunkelgelbe, bei sehr hoher Temperatur siedende Flüssigkeit, welche sich an feuchter Luft in Salzsäure und Nitranissäure zersetzt, und ohne Zweifel das Nitranissäurechlorid ist. — Wässeriges Schwefelammonium verwandelt die Nitranissäure in Amidoanissäure.

Die Nitranissäure bildet mit den Alkalien lösliche, krystallisirende, mit den übrigen Metalloxyden schwer lösliche Verbindungen. Die nachfolgenden Salze sind von Engelhardt [2]) beschrieben.

Nitranissaures Kali: $KO . C_{16}(H_6, NO_4) O_5 + 2 HO$. Nitranis-

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 2, S. 297. — Laurent, Journ. für pr. Chemie, Bd. 27, S. 241.

[2]) Journ. für pr. Chemie Bd. 74, S. 422 ff.

säure wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt. Es scheidet sich dann beim Erkalten desselben in glänzenden länglichen Tafeln ab, die ihr Wasser bei 140° C. verlieren. — Das Natronsalz: $NaO . C_{16} (H_6, NO_4) O_5 + 2 HO$ krystallisirt beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in gelben platten Nadeln, verliert bei 130° C. sein Wasser.

Nitranissaurer Baryt: $BaO . C_{16} (H_6, NO_4) O_5 + 4 HO$ scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Baryt als weisser flockiger Niederschlag ab, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, bedeutend löslicher in kochendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten in mikroskopischen Nädelchen absetzt. Es giebt sein Wasser bei 150° C. aus. — Das Strontiansalz: $SrO . C_{16} (H_6, NO_4) O_5 + 4 HO$ verhält sich dem Barytsalz sehr ähnlich, verliert sein Krystallwasser bei 142° C. — Das Kalksalz: $CaO . C_{16} (H_6, NO_4) O_5 + 4 HO$ fällt beim Vermischen des Natronsalzes mit Chlorcalcium als krystallinischer Niederschlag zu Boden; krystallisirt aus kochendem Wasser in mikroskopischen biegsamen Nadeln, verliert bei 150° C. sein Wasser. — Das Bleisalz scheidet sich aus heisser wässeriger Lösung ohne Krystallwasser in kleinen Nadeln ab, die beim Glühen heftig explodiren.

Das nitranissaure Methyloxyd:[1] $C_2 H_3 O . C_{16} (H_6, NO_4) O_5$ erhält man durch Auflösen von anissaurem Methyloxyd in gelinde erwärmter rauchender Salpetersäure, oder durch Aetherificiren einer Lösung von Nitranissäure in Holzgeist mit Salzsäure; auch kann man es durch Kochen einer Mischnng von Holzgeist, Nitranissäure und verdünnter Schwefelsäure darstellen. Es wird durch Wasser gefällt, damit gewaschen, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter gereinigt. Es krystallisirt in breiten gelben Blättchen, schmilzt bei ohngefähr 100° C., und lässt sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen.

Das nitranissaure Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{16} (H_6, NO_4) O_5$ scheidet sich aus einer gelinde erwärmten Auflösung von Anissäureäther in der gleichen Menge rauchender Salpetersäure auf Zusatz von Wasser in gelblichen Flocken aus. Man erhält es auch durch Sättigen einer absolutalkoholischen Lösung von Nitranissäure mit Salzsäuregas bei 70° C.; die Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbliche Farbe an, und lässt hernach auf Zusatz von Wasser den gebildeten Nitranissäureäther in dicken voluminösen gelben Flocken fallen. Er wird durch Waschen mit etwas verdünntem Ammoniak von noch etwas beigemengter Nitranissäure befreit, dann mit reinem Wasser behandelt, und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Das nitranissaure Aethyloxyd schiesst daraus in sehr schönen grossen, stark glänzenden Tafeln an, ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol

---

[1] Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 14. S. 504.

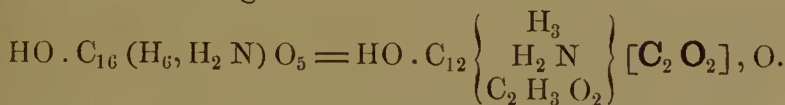
in reichlicher Menge, in kaltem wenig löslich, schmilzt gegen 100° C. Warme concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Veränderung.

Die Nitranissäure vereinigt sich mit der Anissäure zu gleichen Atomen, und bildet damit eine Doppelsäure von der Zusammensetzung: $HO . C_{16} H_7 O_5 + HO . C_{16} (H_6, NO_4) O_5$, welche Laurent [1]) aus der Mutterlauge abgeschieden hat, die man bei der Darstellung der Anissäure aus dem Anisöl und Salpetersäure erhält. Es gelingt nicht, die Verbindung durch wiederholte Krystallisationen in Anissäure und Nitranissäure zu spalten. Durch Behandlung der Doppelsäure mit Chlor und Brom hat Laurent noch die Chloranis-Nitranissäure und Bromanis-Nitranissäure dargestellt.

Amidoanissäure.

Ist unlängst von Cahours [2]) als Anisaminsäure beschrieben.

Zusammensetzung:



$$HO . C_{16} (H_6, H_2 N) O_5 = HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_2 N \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O.$$

Sie krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen, harten, amberfarbigen Prismen, ist noch nicht farblos erhalten, schmilzt bei gelinder Wärme zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird bei stärkerem Erhitzen theilweise zersetzt. Sie ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme sehr leicht löslich.

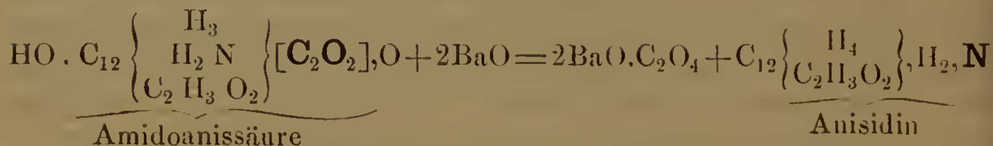
Man erhält sie leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine erwärmte Lösung von nitranissaurem Ammoniak unter Abscheidung von Schwefel, dessen Menge beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen zunimmt. Die abfiltrirte Lösung wird durch Eindampfen stark concentrirt, und dann mit Essigsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Dadurch wird die Amidoanissäure als bräunlicher Niederschlag gefällt. Man filtrirt denselben ab, wäscht mit Wasser, trocknet erst auf Fliesspapier, dann im Wasserbade, und löst die trockne Masse in siedendem Alkohol, aus dem sich die Säure schon beim Erkalten grösstentheils absetzt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wird sie ganz rein und von den obigen Eigenschaften erhalten.

Amidoanissäure, in überschüssiger Salpetersäure von mittlerer Concentration gelöst, wird durch Einleiten von Stickoxydgas zersetzt, indem sich unter Entbindung von Stickgas eine stickstofffreie, krystallisirende Säure bildet, wahrscheinlich Oxyanissäure: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H O_2 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2], O.$

[1]) Journ. für pr. Chemie, Bd. 27, S. 239.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 100, S. 21 ff.

Salpetrige Säure erzeugt aus der Amidoanissäure in alkoholischer Lösung die unten beschriebene Doppelsäure: Diazoanis-Amidoanissäure.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt oder Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und Anisidin.



$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\,N\\C_2\,H_3\,O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Amidoanissäure}}+2BaO=2BaO.C_2O_4+\underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\},H_2,N}_{\text{Anisidin}}$$

Die Amidoanissäure ist im Uebrigen der Amidobenzoësäure ausserordentlich ähnlich. Sie vereinigt sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, von denen nachfolgende bekannt sind.

Salzsaure Amidoanissäure: $HO\,.\,C_{16}\,(H_6, H_2\,N)\,O_5, HCl$. Salzsäure vereinigt sich mit der Amidoanissäure schon in der Kälte. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich, aber in überschüssiger Salzsäure kaum löslich. Sie wird deshalb aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure fast vollständig krystallinisch abgeschieden. Sie löst sich ferner ziemlich leicht in kochendem Alkohol, und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln aus. In Aether ist sie wenig löslich. — Das Platindoppelsalz: $HO\,.\,C_{16}\,(H_6, H_2\,N)\,O_5, HCl + Pt\,Cl_2$ krystallisirt beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen bräunlichen Prismen, beim raschen Verdunsten in dünnen, goldgelben, büschelförmig vereinigten Nadeln. Es ist auch in heissem Wasser leicht löslich.

Salpetersaure Amidoanissäure: $HO.C_{16}(H_6,H_2\,N)\,O_5,HO.NO_5$. ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger löslich in Salpetersäure. Löst man Amidoanissäure in überschüssiger heisser Salpetersäure auf, so krystallisirt die Verbindung in bündelartig zusammengewachsenen, oft ziemlich grossen Prismen aus.

Schwefelsaure Amidoanissäure: $2[HO.C_{16}(H_6,H_2N)O_5],2\,HO.S_2\,O_6$. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol, und hat einen süssen Geschmack. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in schönen, seideglänzenden Nadeln aus.

Amidoanissaures Methyloxyd: $C_2\,H_3\,O\,.\,C_{16}\,(H_6, H_2\,N)\,O_5$, bildet sich leicht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von nitranissaurem Methyloxyd mit Schwefelammonium. Die bei gelinder Wärme concentrirte Lösung setzt viel Schwefel ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit scheidet bei weiterer Verdunstung das amidoanissaure Methyloxyd als dickes Oel ab, welches nach einiger Zeit, oft erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten derselben in schwach gelblich gefärbten, sich durchkreuzenden Prismen aus. In den Alkalien und Ammoniak ist es unlöslich; Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Weinsäure bilden damit gut krystallisirende Verbindungen.

Es löst sich leicht in siedender Salzsäure, und beim Verdunsten scheidet sich die Verbindung $C_2H_3O.C_{16}(H_6, H_2N)O_5$, HCl in stark glänzenden kleinen Prismen ab. Die concentrirte Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, der sich in warmem Alkohol leicht löst. Beim freiwilligen Verdunsten dieser alkoholischen Lösung krystallisirt das Platindoppelsalz in röthlichen durchsichtigen Prismen aus.

Amidoanissaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{16}(H_6, H_2N)O_5$. Seine Darstellung, Eigenschaften und chemisches Verhalten stimmen ganz mit denen der vorigen Verbindung überein. Es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in schönen farblosen Prismen.

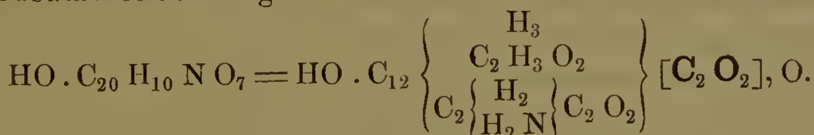
Die salzsaure Verbindung ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Alkohol. Sie scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in schönen, hell amberfarbenen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren erhält man sie ganz farblos. Auch in Aether ist sie leicht löslich, schmilzt in gelinder Wärme; bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Das Platindoppelsalz: $C_4H_5O.C_{16}(H_6, H_2N)O_5, HCl + PtCl_2$, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung in durchsichtigen, bräunlich rothen, oft ziemlich grossen Prismen, die an trockener Luft bald matt werden. Es ist in Aether unlöslich.

Anisursäure.

Mit diesem Namen hat Cahours[1]) diejenige Säure belegt, welche zur Anissäure in der nämlichen Beziehung steht, wie die Hippursäure zur Benzoësäure:

Zusammensetzung:



$$HO.C_{20}H_{10}NO_7 = HO.C_{12}\left\{\begin{array}{c} H_3 \\ C_2H_3O_2 \\ C_2\left\{\begin{array}{c} H_2 \\ H_2N \end{array}\right\}C_2O_2 \end{array}\right\}[C_2O_2], O.$$

Sie ist, wie letztere Formel ausspricht, als Benzoesäure aufzufassen, deren Radical: $C_{12}H_5$ ein Atom Wasserstoff durch Oxymethyl und ein zweites durch das sauerstoffhaltige Radical der Amidoessigsäure substituirt enthält.

Die Anisursäure bildet sich nach Cannizaro's Versuchen nicht beim Durchgang von Anissäure durch den Organismus. Man kann sie aber nach Cahours durch Einwirkung des Anisylsäurechlorids auf amidoessigsaures Silberoxyd darstellen. Das Verfahren und der Zersetzungsprocess ist der nämliche, wie S. 112 bei der Hippursäure beschrieben wurde.

Die hierbei neben Chlorsilber gebildete, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Anisursäure bildet farblose prismatische Nadeln, wird beim Erhitzen zersetzt, und zerfällt beim Kochen mit ver-

---

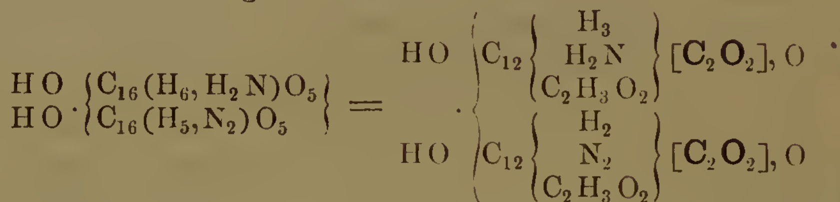
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 32.

dünnten Säuren in Anissäure und Amidoessigsäure. — Von ihren Salzen ist nur das Silbersalz: $AgO . C_{20} H_{10} NO_7$ dargestellt.

Diazoanis-Amidoanissäure.

Oxymethyldiazobenzoë-Oxymethylamidobenzoësäure. — Ist unlängst von Griess [1]) entdeckt.

Zusammensetzung:



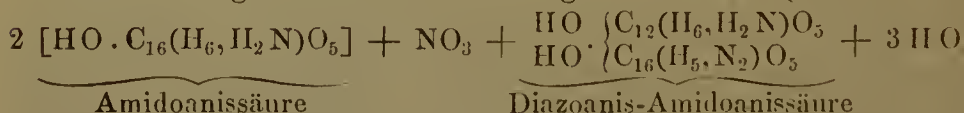
$$\left.\begin{array}{l} HO \\ HO \end{array}\right\} \begin{array}{l} C_{16}(H_6, H_2N)O_5 \\ C_{16}(H_5, N_2)O_5 \end{array} = \begin{array}{l} HO \; C_{12}\left\{\begin{array}{l} H_3 \\ H_2N \\ C_2H_3O_2 \end{array}\right\}[C_2O_2], O \\ HO \; C_{12}\left\{\begin{array}{l} H_2 \\ N_2 \\ C_2H_3O_2 \end{array}\right\}[C_2O_2], O \end{array}$$

Diese Doppelsäure steht zu der Anissäure in derselben Relation, wie die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure zur Benzoësäure.

Sie ist ein gelbgrünes, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, unverändert löslich in kalten wässerigen Lösungen der kaustischen oder kohlensauren Alkalien, und wird daraus durch Säuren als gelblich-grüne amorphe Masse von gelatinöser Beschaffenheit wieder gefällt. Sie lässt sich bis 100° C. erhitzen und bei dieser Temperatur trocknen, ohne zersetzt zu werden. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Verbreitung eines weissen Rauches und verbrennt dann mit Hinterlassung eines kohligen, schwer verbrennlichen Rückstandes.

Ihre Darstellung geschieht durch Behandlung der Amidoanissäure mit salpetriger Säure, indem man diese in eine alkoholische Lösung derselben leitet, oder auch durch Zersetzung derselben mittelst salpetrigsauren Aethyloxyds oder eines andern Aethers der salpetrigen Säure. In beiden Fällen erhält man die Diazoanis-Amidoanissäure als krystallinischen Niederschlag von den obigen Eigenschaften, vorausgesetzt, dass man einen zu grossen Ueberschuss der salpetrigen Säure vermeidet und möglichst in der Kälte operirt. Sie wird durch Auswaschen mit Alkohol, bis dieser nichts mehr in Lösung nimmt, vollständig rein erhalten.

Jene Bildung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



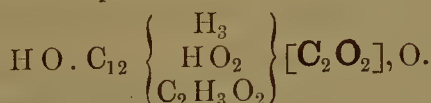
$$2\,\underbrace{[HO . C_{16}(H_6, H_2N)O_5]}_{\text{Amidoanissäure}} + NO_3 + \underbrace{\left.\begin{array}{l} HO \\ HO \end{array}\right\} \begin{array}{l} C_{12}(H_6, H_2N)O_5 \\ C_{16}(H_5, N_2)O_5 \end{array}}_{\text{Diazoanis-Amidoanissäure}} + 3\,HO$$

In ihrem chemischen Verhalten zeigt sie mehrfache Analogie mit der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, wiewohl sie wieder in manchen Punkten von ihr abweicht. Sie wird von starken Säuren in der Wärme, jedoch nicht ohne Zersetzung gelöst. Salzsäure zerlegt sie einerseits unter Bildung von salzsaurer Amidoanissäure, anderseits entsteht aus dem zwei-

---

[1]) Privatmittheilung.

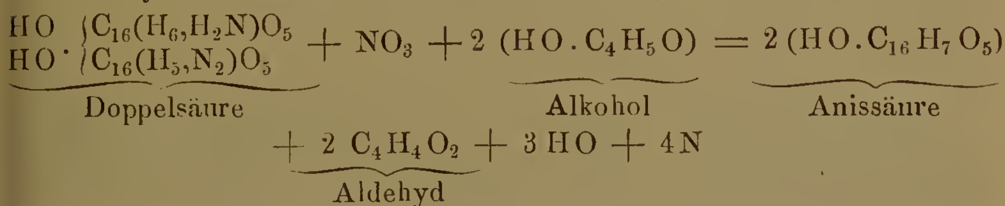
ten Gliede, der Diazoanissäure nicht, wie das Verhalten der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure erwarten lässt, Chloranissäure, sondern man erhält statt dieser eine rothe amorphe Säure, wahrscheinlich Oxyanissäure:



$$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\ HO_2\\ C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$$

Aehnlich verhält sich Bromwasserstoffsäure. Dagegen bewirkt Jodwasserstoffsäure eine Zersetzung in Jodanissäure und jodwasserstoffsaure Amidoanissäure.

Salpetersäure und salpetrige Säure bilden mit der Doppelsäure Producte, unter denen wahrscheinlich Nitroderivate der Oxyanissäure enthalten sind. — Durch längere Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Alkohol suspendirte Verbindung wird sie unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyd in Anissäure verwandelt, nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{\begin{matrix}HO\\ HO.\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_{16}(H_6,H_2N)O_5\\ C_{16}(H_5,N_2)O_5\end{matrix}\right.}_{\text{Doppelsäure}} + NO_3 + 2\,\underbrace{(HO.C_4H_5O)}_{\text{Alkohol}} = 2\,\underbrace{(HO.C_{16}H_7O_5)}_{\text{Anissäure}}$$

$$+ 2\,\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 3\,HO + 4\,N$$

Es ist bereits oben erwähnt, dass die Doppelverbindung von den wässerigen Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien schon in der Kälte leicht aufgenommen wird. Diese Lösungen sind jedoch ziemlich unbeständig und zersetzen sich nach und nach schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, unter Entbindung von Stickgas und Bildung zweier Säuren, deren eine Amidoanissäure, und deren andere eine noch nicht näher untersuchte rothe amorphe Substanz ist. Es ist daher einigermaassen schwierig, die Salze der Doppelsäure rein zu erhalten.



Diazoanis-Amidoanissaures Kali: $\begin{matrix}HO\\ HO.\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_{16}(H_6,H_2N)O_5\\ C_{16}(H_5,N_2)O_5\end{matrix}\right.$

gewinnt man durch Auflösen der Säure in kohlensaurem Kali unter Beobachtung der Vorsicht, dass dabei die Temperatur 100° C. nicht erreicht. Am Zweckmässigsten bewerkstelligt man die Auflösung bei 80° C. Beim Erkalten der bei dieser Temperatur gesättigten Flüssigkeit erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, welche aus prachtvollen gelbgrünen Blättchen besteht. Dieses Salz ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwierig löslich; es wird daraus durch Alkohol gefällt. Wegen seiner leichten Veränderlichkeit ist es schwierig umzukrystallisiren. Im trocknen Zustande ist es viel beständiger, und lässt sich sogar bis über 150° C. erhitzen, ohne eine weitere Veränderung, als den Verlust von Krystallwasser zu erfahren.



Diazoanis-Amidoanissaures Natron: $\begin{matrix}NaO\\ NaO.\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_{16}(H_6,H_2N)O_5\\ C_{16}(H_5,N_2)O_5\end{matrix}\right.$

Ist dem Kalisalze sehr ähnlich, und krystallisirt wie dieses in gelbgrünen Blättchen; verliert sein Krystallwasser erst bei starkem Erhitzen.

Das Baryt- und Silbersalz sind gelbliche amorphe Niederschläge.

Diazoanis-Amidoanissaures Aethyloxyd:
$\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C_{16}(H_6,H_2N)O_5 \\ C_{16}(H_5,N_2)O_5 \end{matrix}$ erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von amidoanissaurem Aethyloxyd. Es setzt sich daraus in schönen röthlichen Prismen ab, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Von Salzsäure wird es in dieselben Producte zerlegt, wie die Doppelsäure selbst; gleichzeitig entsteht noch Chloräthyl.

Die Methyloxydverbindung ist der vorigen durchaus ähnlich.

Benzoxylsuperoxyd.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_4 = (C_{12}H_5)[C_2O_2]\Theta$. Diese höchst wichtige, von Brodie[1]) entdeckte Verbindung entsteht durch Mischen äquivalenter Mengen von Benzoësäurechlorid und reinem Bariumsuperoxyd, dessen Darstellung Bd. I, S. 1052 angegeben ist, in Aether. Das dabei neben Chlorbarium sich bildende Benzoxylsuperoxyd wird mit wasserfreiem Aether ausgezogen, aus dem es sich in grossen glänzenden Krystallen abscheidet. Wird dasselbe über 100° C. erhitzt, so zerlegt es sich unter schwacher Explosion und unter Bildung von Kohlensäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird Sauerstoff frei und benzoësaures Kali gebildet.

Man betrachtet das Bariumsuperoxyd gewöhnlich als die Verbindung von 1 At. Barium und 2 Atomen Sauerstoff; dasselbe kann jedoch auch als Bariumoxyd BaO angesehen werden, worin an der Stelle des Sauerstoffatoms ein anderes Atom eines mit jenem polymeren, ebenfalls einatomigen Sauerstoffs getreten ist, welches letztere durch Vereinigung zweier normaler Sauerstoffatome zu einem einzigen Atomcomplex entstanden gedacht werden kann; drücken wir diese isomerische Modification des Sauerstoffs, dessen Eigenschaften natürlich von denen des normalen Sauerstoffs sehr verschieden sind, durch das Zeichen Θ aus, und stellen wir uns vor, dass beim Vermischen des Benzoësäurechlorids mit Bariumsuperoxyd ein einfacher Anstausch der hier äquivalenten Atome: Cl und Θ erfolgt, so erscheint das resultirende Benzoxylsuperoxyd: $(C_{12}H_5)[C_2O_2]\Theta$, wie die Benzoësäure selbst, als ein Derivat der Kohlensäure, worin das eine der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch 1 At. Benzyl, das andere durch 1 At. Θ substituirt ist. Dieses einatomige Doppelatom des Sauerstoffs steht offenbar dem normalen Sauerstoff viel weniger nahe, als den Haloïden.

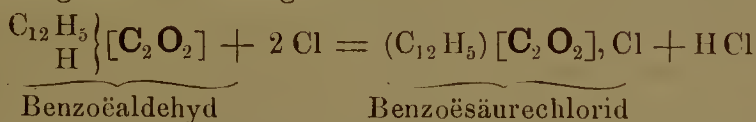
[1]) Brodie, Annalen der Chemie, Bd. 108, S. 80.

Benzoësäurechlorid; Benzoxylchlorid.

Gewöhnlich Chlorbenzoyl genannt. Ist im Jahre 1832 von Wöhler und Liebig[1]) entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_2Cl = (C_{12}H_5)[C_2O_2],Cl$. — Es ist eine farblose, klare, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, von scharfem, an Meerrettig erinnerndem Geruch, reizt die Augen stark zu Thränen. Es hat 1,214 specif. Gew. bei 19° C., siedet bei 198° C. unter 749,4mm Luftdruck (H. Kopp), und lässt sich unverändert destilliren. Seine Dampfdichte beträgt 4,987 (Cahours). Es ist entzündlich, brennt mit leuchtender, russender, grün gesäumter Flamme. Es sinkt in Wasser zu Boden, zerlegt sich aber damit bei längerer Berührung vollständig in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure. Auch in Alkohol ist es nicht ohne Zersetzung löslich; mit absolutem Aether dagegen unverändert mischbar.

Das Benzoësäurechlorid ist von Wöhler und Liebig zuerst aus dem Benzoëaldehyd durch Zersetzung mit Chlor dargestellt, wobei es sich nach folgender Gleichung bildet:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzoëaldehyd}} + 2\,Cl = \underbrace{(C_{12}H_5)[C_2O_2],Cl}_{\text{Benzoësäurechlorid}} + HCl$$

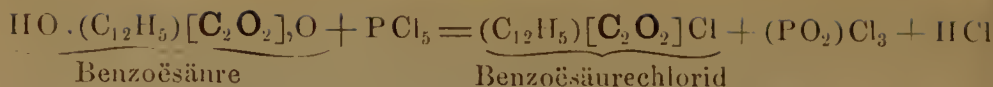
Man leitet zu diesem Zwecke völlig trockenes Chlorgas in trockenes blausäurefreies Benzoëaldehyd, welches sich dabei von selbst erwärmt; später erhitzt man die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases nach und nach stärker, zuletzt bis zum Sieden. Wenn schliesslich keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht, wird das gebildete Benzoësäurechlorid abdestillirt, und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Diese Darstellungsweise ist sehr einfach, aber wegen des hohen Preises des Bittermandelöls wenig vortheilhaft.

Viel zweckmässiger stellt man das Chlorid aus der Benzoësäure nach dem von Cahours[2]) angegebenen Verfahren dar. Man mengt in einer mit Kühlapparat verbundenen tubulirten Retorte äquivalente Mengen von geschmolzener und wieder zerkleinerter Benzoësäure (4 Thle.) und fünffach Chlorphosphor (7 Thle.). In der Kälte ist keine Einwirkung bemerkbar, aber bei gelindem Erwärmen wird die Masse flüssig und zugleich beginnt eine ausserordentlich reichliche Entwickelung von Chlorwasserstoffgas. Wenn diese Gasentwickelung aufhört, giebt man stärkeres Feuer und destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid und Benzoësäurechlorid über. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 3, S. 262.

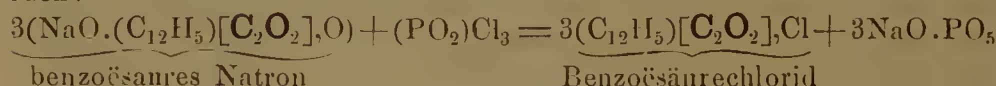
[2]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 23, S. 334. Im Auszuge Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 41.



$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2],O}_{\text{Benzoësäure}} + PCl_5 = \underbrace{(C_{12}H_5)[C_2O_2]Cl}_{\text{Benzoësäurechlorid}} + (PO_2)Cl_3 + HCl$$

Da das Phosphoroxychlorid schon bei 110° C., das Benzoësäurechlorid aber erst bei 198° C. siedet, so ist letzteres leicht durch eine einzige fractionirte Destillation jenes Destillats ganz rein zu erhalten.

Das hierbei zuerst übergehende Phosphoroxychlorid enthält natürlich stets Benzoësäurechlorid beigemengt, wesshalb es zu andern Zwecken nicht gut verwendbar ist. Man kann es aber mit Vortheil zur Darstellung neuer Mengen von Benzoësäurechlorid benutzen, wenn man es in einer tubulirten Retorte zu ohngefähr der $2^1/_2$ fachen Gewichtsmenge trocknen benzoësauren Natrons bringt, und das sich erhitzende Gemisch schliesslich bis zur Trockne destillirt. Phosphorsaures Natron bleibt zurück:



$$3(\underbrace{NaO.(C_{12}H_5)[C_2O_2],O}_{\text{benzoësaures Natron}}) + (PO_2)Cl_3 = 3\underbrace{(C_{12}H_5)[C_2O_2],Cl}_{\text{Benzoësäurechlorid}} + 3NaO.PO_5$$

Bei Benutzung von reinem Phosphoroxychlorid hat man für einen Theil desselben 2,8 Theile benzoësaures Natron zu nehmen. Bei Anwendung einer noch grösseren Menge dieses Salzes würde wasserfreie Benzoësäure entstehen (vergl. S. 59).

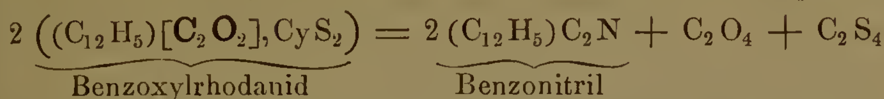
Nach Béchamp[1]) kann man es auch mittelst des dreifach Chlorphosphors aus Benzoësäure erhalten. Man bringt zu der in einer tubulirten Retorte, oder in einem langhalsigen Kolben befindlichen trockenen Säure die gehörige Menge dreifach Chlorphosphor (1 Aeq. auf 2 Aeq. Benzoësäure) und erhitzt die Mischung allmälig, zuletzt bis 120° C., so lange noch Chlorwasserstoffsäuregas entweicht. Anfangs schmilzt dieselbe, hernach bilden sich zwei Schichten, wovon die untere mit rothem Phosphor gemengte phosphorige Säure, die obere das gebildete Benzoësäurechlorid ist. Man hebt die letztere ab, und vereinigt das Product durch Rectification.

Verwandlungen des Benzoësäurechlorids. Es wurde schon vorhin erwähnt, dass das Chlorbenzoyl sich mit Wasser in der Kälte langsam, beim Kochen sogleich in Benzoësäure und Salzsäure zerlegt. Ebenso verhält es sich gegen die Alkalien. In Berührung mit Alkohol verwandelt es sich in Benzoëäther, beim Erhitzen mit Phenyloxydhydrat in benzoësaures Phenyloxyd. — Mit Ammoniakgas, noch leichter beim Zusammenreiben mit festem kohlensaurem Ammoniak liefert es Benzamid und Salmiak. — Ueber wasserfreien Baryt oder Aetzkalk lässt es sich unverändert abdestilliren. Auch Kalium wirkt nicht darauf ein.

Mit Bariumsuperoxyd verwandelt es sich in Benzoxylsuperoxyd. — Durch Erhitzen mit Brom-, Jod-, Cyan- und Schwefel-Metallen geht es in Benzoësäure-Bromid, -Jodid, -Cyanid und -Sulfid über. — Mit Rhodankalium zerlegt es sich unter Erhitzung wahrscheinlich zu-

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 68, S. 492.

nächst in Chlorkalium und Benzoxylrhodanid, welches dann gleich weiter sich in Benzonitril, Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff spaltet.



$$2\,\underbrace{((C_{12}H_5)[C_2O_2],CyS_2)}_{\text{Benzoxylrhodanid}} = 2\,\underbrace{(C_{12}H_5)C_2N}_{\text{Benzonitril}} + C_2O_4 + C_2S_4$$

Mit cyansaurem Kali einige Stunden erwärmt, verwandelt sich das Benzoësäurechlorid in eine breiige, beim Erkalten erstarrende, braune Masse, welche bei der Destillation, oder beim Ausziehen mit Aether Benzonitril liefert.

Beim Erhitzen mit trockenem benzoësaurem Natron verwandelt es sich in wasserfreie Benzoësäure (s. d.). Mit den Salzen anderer Säuren liefert es wasserfreie Doppelsäuren, z. B. Benzoë-Essigsäure, Benzoë-Valeriansäure (vergl. S. 61). Mit ameisensaurem Natron erhitzt, erleidet es eine Zersetzung in Chlornatrium, Benzoësäurehydrat und Kohlensäure.

Trägt man fein gepulvertes Aldehyd-Ammoniak nach und nach in kleinen Portionen, unter Vermeidung von Erwärmung, in Chlorbenzoyl ein, bis die Masse fest geworden ist, lässt einige Stunden stehen, und wäscht dann mit Wasser den gebildeten Salmiak, mit kohlensaurem Natron die Benzoësäure aus, so bleibt eine Verbindung zurück, die aus heissem Alkohol beim Erkalten in langen, concentrisch vereinigten, feinen Nadeln anschiesst [1]). Sie ist nach der Formel: $C_{16}H_8NO_2$ oder $C_{32}H_{16}N_2O_4$ zusammengesetzt und hat also die nämliche Zusammensetzung, wie das S. 123 beschriebene Hipparaffin.

Sie ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen und lässt sich bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. — Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd, Wasser und Schwefelsäure wird Aldehyd frei, und aus der erkaltenden Flüssigkeit setzt sich Benzamid ab. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung beim Erhitzen mit brauner Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein braunes Harz und nach dem Erkalten Benzoësäure aus. — In alkoholischer Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd gekocht, lässt sie diese unverändert. Auch bringt salpetersaures Silberoxyd darin keine Fällung hervor.

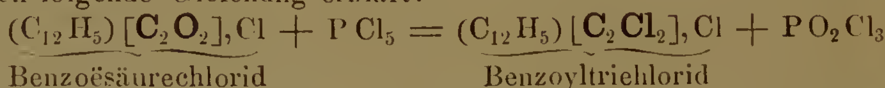
Ueber die Natur dieses Körpers lässt sich zur Zeit Nichts feststellen.

Erhitzt man eine Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von Chlorbenzoyl und fünffach Chlorphosphor mehrere Tage oder so lange in einem Oelbade auf 200° C., bis sich beim Erkalten keine Krystalle des Chlorphosphors mehr ausscheiden, bringt dann den Inhalt der Röhre in eine Retorte, und destillirt bei etwas über 110° C. den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids ab, so bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche Benzoyltrichlorid nebst etwas unverändertem Benzoësäurechlorid und

[1]) Limpricht, Annalen der Chemie, Bd. 99, S. 119.

fünffach Chlorphosphor enthält. Letztere werden durch wiederholtes Schütteln mit sehr concentrirter Kalilauge entfernt, das Ungelöste mit kaltem Wasser gewaschen, darauf in Alkohol gelöst und wieder durch Wasser gefällt.

Das so gereinigte Benzoyltrichlorid: $(C_{12}H_5)[C_2Cl_2],Cl$ ist eine schwach gelbliche, neutrale, in Wasser untersinkende und darin unlösliche Flüssigkeit, von schwachem aber angenehmem Geruch. Es ist löslich in Alkohol und Aether, lässt sich nicht unzersetzt destilliren, schwärzt sich vielmehr schon zwischen 130° und 140° C. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung erklärt:



$$\underbrace{(C_{12}H_5)[C_2O_2],Cl}_{\text{Benzoësäurechlorid}} + PCl_5 = \underbrace{(C_{12}H_5)[C_2Cl_2],Cl}_{\text{Benzoyltrichlorid}} + PO_2Cl_3$$

Durch Kalilauge, selbst von festem Kalihydrat wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren zersetzt es sich vollständig in Salzsäure und Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, unter Entbindung von salpetriger Säure; wahrscheinlich bildet sich Nitrobenzoyltrichlorid. — Essigsaures Silberoxyd erzeugt damit leicht eine Fällung von Chlorsilber. Was ausserdem entsteht, ist nicht ermittelt.

Benzoësäurebromid; Benzoxylbromid.

Wird gewöhnlich Brombenzoyl genannt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_2Br = (C_{12}H_5)[C_2O_2], Br$. — Diese dem Chlorbenzoyl sehr ähnliche Verbindung haben Liebig und Wöhler[1]) durch Vermischen des Benzoëaldehyds mit Brom erhalten. Die Mischung erhitzt sich von selbst, und giebt Bromwasserstoffsäuregas aus, welches nebst dem überschüssigen Brom durch Erwärmen schliesslich vollständig ausgetrieben wird.

Das so erhaltene Benzoësäurebromid ist eine bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige, grossblätterige, krystallinische Masse von bräunlicher Farbe, riecht dem Chlorbenzoyl ähnlich, jedoch schwächer und mehr gewürzhaft, schmilzt bei sehr gelinder Wärme zu einer braungelben Flüssigkeit, raucht schwach an der Luft, zersetzt sich mit Wasser langsam und erst bei längerem Kochen vollständig in Bromwasserstoff und Benzoësäure. Es ist mit Aether leicht mischbar. Auch Alkohol soll die Verbindung lösen, ohne sie zu zersetzen (?).

Benzoësäurejodid; Benzoxyljodid.

Wird gewöhnlich Jodbenzoyl genannt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_2J = (C_{12}H_5)[C_2O_2], J$. — Es lässt sich nicht, wie die Chlor- und Bromverbindung, direct aus Benzoë-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 3, S. 266.

aldehyd und Jod gewinnen; aber beim Erhitzen von Chlorbenzoyl mit Jodkalium geht es als braune, freies Jod enthaltende Flüssigkeit in die Vorlage über, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Im reinen Zustande ist es farblos, blätterig-krystallinisch, schmilzt leicht, wird aber dabei unter Ausgabe von Jod partiell zersetzt. Mit Wasser zerlegt es sich wie die Bromverbindung (Liebig und Wöhler).

Benzoësäurecyanid; Benzoxylcyanid.

Wird gewöhnlich Cyanbenzoyl genannt.

Zusammensetzung: $C_{16} H_5 N O_2 = (C_{12} H_5) [C_2 O_2], Cy$. Es ist isomer mit dem Indigblau.

Man erhält es leicht durch Destillation äquivalenter Gewichtsmengen von Chlorbenzoyl und trocknem Cyanquecksilber; es geht dabei als gelblich gefärbte Flüssigkeit in die Vorlage über, welche nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt.

Vom beigemengten Chlorquecksilber befreit man es durch Waschen mit warmem Wasser, bis dieses nicht mehr durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. Die wieder erstarrte Masse wird zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet [1]).

Das Cyanbenzoyl ist bei gewöhnlicher Temperatur ein weisser, fester, krystallinischer Körper von stechendem Geruch, greift stark die Augen an, hält sich in verschlossenen Gefässen unverändert, ohne gelb zu werden. Es schmilzt bei 31°C. und erstarrt meist sogleich wieder; durch langsames Abkühlen kann man es in zolllangen tafelförmigen Krystallen erhalten.

Zuweilen hält sich das geschmolzene Cyanbenzoyl bei einer Temperatur, welche weit unter seinem Schmelzpunkte liegt, lange Zeit flüssig, erstarrt dann aber sogleich durch Schütteln oder heftiges Bewegen. — Es lässt sich längere Zeit mit Wasser kochen, ohne merklich zersetzt zu werden. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Cyankalium und benzoësaures Kali. — In Berührung mit Zink und Salzsäure, wird es durch den Wasserstoff im *status nascens* in Benzoëaldehyd umgewandelt.

Benzoësäuresulfid; Benzoxylsulfid.

Wird gewöhnlich Schwefelbenzoyl genannt.

Zusammensetzung: $C_{14} H_5 O_2 S = (C_{12} H_5) [C_2 O_2], S$. — Wird Chlorbenzoyl mit fein gepulvertem Schwefelblei destillirt, so geht ein gelbes, unangenehm nach Schwefel riechendes Oel über, welches nachher zu einer gelben, weichen, krystallinischen Masse erstarrt. Dasselbe ist nach Wöhler und Liebig [2]) Schwefelbenzoyl.

---

[1]) Liebig und Wöhler a. a. O. — H. Strecker, Annalen der Chemie, Bd. 90, S. 62. — [2]) A. a. O.

Es wird durch Kochen mit Wasser wenig zersetzt, zerlegt sich aber mit Alkohol und wird durch heisse wässerige Kalilauge in benzoësaures Kali und Schwefelkalium umgewandelt.

Abkömmlinge des Benzoësäurechlorids.

Die Zahl der bekannten Abkömmlinge des Chlorbenzoyls ist bei weitem nicht so gross, wie die der oben beschriebenen Derivate der Benzoësäure. Es sind davon bis jetzt erst folgende fünf Verbindungen dargestellt.

Benzoësäurechlorid (Chlorbenzoyl) . . . . $(C_{12} H_5)[C_2 O_2], Cl$

Chlorbenzoësäurechlorid (Chlorbenzoylchlorid) . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl$

Nitrobenzoësäurechlorid (Nitrobenzoylchlorid) . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl$

Acetobenzoësäurechlorid (Zimmtsäurechlorid, Chlorcinnamyl) . . . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4 H_3 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl$

Oxymethylbenzoësäurechlorid (Anissäurechlorid, Chloranisyl) . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl$

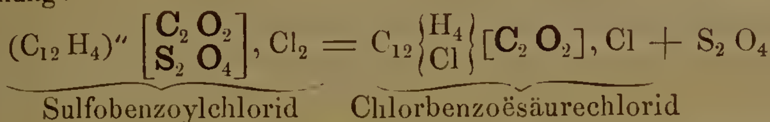
Oxymethylnitrobenzoësäurechlorid (Nitranissäurechlorid, Chlornitranisyl) . . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl$

Chlorbenzoësäurechlorid; Chlorbenzoxylchlorid [1]).

Zusammensetzung: $C_{14} H_4 Cl_2 O_2 = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl$. — Wie schon S. 74 erwähnt, entsteht durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Sulfobenzoësäure (das Product der Vereinigung von Benzoësäure mit wasserfreier Schwefelsäure) Phosphoroxychlorid, welches beim nachherigen Erhitzen auf 170° C. übergeht, und die Sulfobenzoylchlorid genannte Verbindung: $(C_{12} H_4)''\left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ S_2 O_4 \end{matrix}\right], Cl_2$, welche sich nicht unzersetzt destilliren lässt, aber durch Waschen des Rückstandes mit Wasser ziemlich rein als gelbbraunes, dickflüssiges Oel erhalten wird. Beim Erhitzen über 300° C. zerlegt sich dasselbe unter heftigem Sieden in schweflige Säure und ein gelbliches Oel, welches überdestillirt, während der Retorteninhalt stark aufschäumt, mit Hinterlassung eines bedeutenden kohligen Rückstandes. — Dieses Oel besteht der Hauptmasse nach aus dem Chlorbenzoësäure-

[1]) Limpricht und Uslar, Annalen der Chemie, Bd. 102, S. 262.

chlorid, doch ist dasselbe nicht rein, und lässt sich auch durch fractionirte Destillation nicht rein gewinnen. Seine Bildung erhellt aus folgender Gleichung:



$$\underbrace{(C_{12}H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ S_2 O_4 \end{matrix}\right], Cl_2}_{\text{Sulfobenzoylchlorid}} = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl}_{\text{Chlorbenzoësäurechlorid}} + S_2 O_4$$

Um reines Chlorbenzoxylchlorid darzustellen, muss man jene unreine Verbindung durch Kochen mit Wasser erst in Salzsäure und Chlorbenzoësäure zerlegen, und diese dann gerade so, wie S. 153 bei der Darstellung des Benzoësäurechlorids angegeben ist, mit fünffach Chlorphosphor destilliren. Das Destillat liefert bei der Rectification das Chlorbenzoxylchlorid als wasserhelle, stark lichtbrechende, bei ungefähr 225° C. siedende Flüssigkeit, wird durch Wasser zersetzt, giebt mit Ammoniak Chlorbenzamid.

Auf andere Weise ist das Chlorbenzoësäurechlorid noch nicht dargestellt.

Nitrobenzoësäurechlorid; Nitrobenzoxylchlorid[1]).

Zusammensetzung: $C_{14}(H_4, NO_4)O_2Cl = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl.$ — Es ist eine gelbliche, schwere Flüssigkeit, die wie Chlorbenzoyl riecht, und zwischen 265° und 268° C. siedet. Es sinkt in Wasser zu Boden, und zersetzt sich langsam damit in Salzsäure und Nitrobenzoësäure. Mit Alkohol verwandelt es sich sogleich in Nitrobenzoëäther. Ammoniak erzeugt damit Nitrobenzamid.

Es entsteht durch Destillation einer Mischung von Nitrobenzoësäure mit fünffach Chlorphosphor; beide wirken erst beim Erwärmen auf einander ein. Das Destillat wird rectificirt, und das über 260° C. Uebergehende gesondert aufgefangen (Cahours).

Nach Bertagnini wird das später zu beschreibende Nitrobenzoëaldehyd durch trockenes Chlorgas in directem Sonnenlichte in eine gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit verwandelt, welche bei fractionirter Destillation zum grössten Theile bei 265° C. übergeht, und mit jenem Nitrobenzoësäurechlorid identisch ist.

Zimmtsäurechlorid.

Acetobenzoësäurechlorid; Chlorcinnamyl.

Zusammensetzung: $C_{18}H_7O_2Cl = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4 H_3 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], Cl.$ — Es ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 1,207 specif. Gewicht bei

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 23, S. 339. — Bertagnini, Annalen der Chemie, Bd. 79, S. 268.

160° C., siedet bei 260° bis 262° C., verwandelt sich an feuchter Luft schnell in Salzsäure und Zimmtsäure.

Es wird wie das Benzoësäurechlorid dargestellt durch Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von Zimmtsäure und fünffach Chlorphosphor [1]), und Rectification des Destillats, wobei man das über 250° C. Abdestillirende gesondert auffängt. — Nach Béchamp kann man es aus der Zimmtsäure auch mittelst dreifach Chlorphosphor auf dieselbe Weise darstellen, wie S. 154 beim Benzoësäurechlorid angegeben ist.

Mit Alkohol erhitzt es sich stark unter Bildung von Zimmtsäureäther. Wird es wiederholt über Cyankalium oder Cyanqueeksilber destillirt, so entsteht Chlorkalium resp. Chlorquecksilber, und man erhält eine an der Luft sich ziemlich rasch bräunende Flüssigkeit, welche zum grössten Theil aus Zimmtsäurecyanid besteht. — Trocknes Ammoniak wird davon absorbirt unter Bildung von Salmiak und einer aus kochendem Wasser in zarten, dem Benzamid ähnlichen Nadeln krystallisirenden Substanz, ohne Zweifel Cinnamid.

Anissäurechlorid.

Oxymethylbenzoësäurechlorid; Anisylchlorid.

Zusammensetzung: $C_{16} H_7 O_2 Cl = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] . Cl.$ — Es bildet sich nach Cahours [2]) durch Destillation von Anissäure mit fünffach Chlorphosphor, welche heftig auf einander einwirken. Das Destillat wird der fractionirten Destillation unterworfen, und dabei das zwischen 250° und 270° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. Durch nochmalige Rectification erhält man daraus das reine Anissäurechlorid als farblose, durchdringend riechende, bei 262° C. siedende Flüssigkeit von 1,261 specif. Gewicht bei 15°C. Gegen Wasser, Alkohol und Ammoniak verhält es sich wie die vorigen Verbindungen.

Das Anissäurechlorid entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Anissäurealdehyd. — Wird letzteres tropfenweise mit Brom versetzt, wobei ein Ueberschuss von Brom zu vermeiden ist, so erhitzt sich die Flüssigkeit unter Entbindung von Bromwasserstoffgas und gesteht zuletzt zu einer festen Masse. Dieselbe wird rasch mit kaltem absolutem Aether gewaschen, welches ein Oel daraus aufnimmt, der Rückstand zwischen Fliesspapier ausgepresst und schliesslich aus heissem Aether umkrystallisirt.

Die hierbei in weissen, seideglänzenden Nadeln anschiessende Substanz ist das dem Anissäurechlorid correspondirende Anissäurebromid: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] , Br.$ Es lässt sich unzersetzt destilliren, zerfällt

---

[1]) Cahours a. a. O.
[2]) A. a. O.

bei Behandlung mit heisser starker Kalilauge in Bromkalium und anissaures Kali [1]).

Auf die Nitranissäure wirkt fünffach Chlorphosphor beim Erwärmen heftig ein, bei nachheriger Destillation geht zuerst Phosphoroxychlorid und später bei hoher Temperatur eine dunkelgelbe Flüssigkeit über, welche ohne Zweifel das Nitranissäurechlorid ist. Sie zersetzt sich an feuchter Luft in Salzsäure und Nitranissäure, und liefert mit Alkohol Nitranissäureäther.

Benzoësäurealdehyd; Benzoëaldehyd.

Benzoylwasserstoff, gereinigtes Bittermandelöl. — Es bildet den Hauptbestandtheil des rohen käuflichen Bittermandelöls, welches ausserdem noch Blausäure enthält. Gewöhnlich nennt man auch das von diesem Blausäuregehalt befreite reine Benzoësäurealdehyd Bittermandelöl. — Es ist das der Benzoësäure und dem Bd. I, S. 481 beschriebenen Tolyloxydhydrat zugehörende Aldehyd.

Zusammensetzung: $C_{14}H_6O_2 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. — Wie alle Aldehyde betrachten wir auch dieses als Derivat der Kohlensäure: $[C_2O_2], O_2$, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Atom Wasserstoff, das andere durch das Benzylradical: $C_{12}H_5$ substituirt enthält. Es theilt die Eigenschaft aller Aldehyde, dieses eine Wasserstoffatom mit Leichtigkeit gegen Sauerstoff wieder auszutauschen, wodurch dann Benzoësäure entsteht.

Es ist eine farblose, nach längerer Zeit meist gelblich werdende, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von bekanntem, sehr angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Es hat 1,05 specif. Gewicht bei 14° C., siedet unter 751 Mm. Luftdruck bei 179° C. In Wasser ist es nicht unbedeutend löslich; es bedarf davon 30 Theile. Mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar; ebenso mit den ätherischen und fetten Oelen. Seine Dampfdichte beträgt 3,66. Es brennt mit leuchtender, russender Flamme. In reinem Zustande innerlich genommen wirkt es nicht giftig, wie das blausäurehaltige rohe Bittermandelöl; es findet sich nachher im Harn als Hippursäure wieder.

Das Benzoësäurealdehyd bildet sich aus verschiedenem Material durch sehr verschiedene chemische Processe, meistens durch Oxydationsprocesse. Die einfachste Bildung ist die aus dem Benzoësäurealkohol, durch Oxydirung mittelst verdünnter Salpetersäure oder anderer Oxy-

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 14, S. 486, auch im Journ. für prakt. Chemie, Bd. 36, S. 423.

dationsmittel. — Gewöhnlich bereitet man es aus dem wegen seiner ausgedehnten Anwendung in der Parfümerie im Grossen dargestellten käuflichen Bittermandelöl.

Letzteres gewinnt man, wie der Name ausspricht, aus den bitteren Mandeln, einfach dadurch, dass man sie zerquetscht und mit Wasser destillirt. Doch ist es, obwohl man auch beim Zerkauen bitterer Mandeln sogleich den Geschmack von Bittermandelöl wahrnimmt, nicht schon fertig gebildet in denselben vorhanden. Es bildet sich vielmehr erst im Augenblicke des Zerquetschens oder Zerkleinerns derselben aus einer darin enthaltenen, zu den Glucosiden gehörenden Substanz von sehr complicirter Zusammensetzung, dem Amygdalin, in Folge einer ähnlichen Contactwirkung, wie diejenige ist, durch welche Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfällt. Die sogenannte Contactsubstanz, das Ferment, ist hier eine in den bitteren Mandeln wahrscheinlich von besonderen Zellen eingeschlossene und mit dem Amygdalin nicht in unmittelbarer Berührung befindliche, eiweissartige, stickstoffreiche Substanz, Emulsin oder Synaptase genannt, die sich auch in den süssen Mandeln findet, denen aber das Amygdalin fehlt. Man erhält eine Lösung dieses im reinen Zustande noch nicht dargestellten Stoffs durch Ausziehen der zerquetschten süssen Mandeln mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Derselbe ist in Alkohol und Aether unlöslich, und wird auch durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung bis über 60° C. coagulirt, wobei es seine gährungserregende Kraft auf das Amygdalin verliert.

Da das Amygdalin nicht bloss in Wasser, sondern auch in heissem Alkohol löslich ist, letzterer aber ebenso wie die Siedhitze des Wassers die Wirkung des Emulsins völlig aufhebt, so lässt sich dasselbe aus den bitteren Mandeln, ohne weiter verändert zu werden, nach dem Zerquetschen derselben im trocknen Zustande, und nach Entfernung des fetten Mandelöls durch Auspressen, leicht mit kochendem Alkohol ausziehen. Die speciellere Beschreibung seiner Reindarstellung soll später beim Amygdalin selbst gegeben werden. Es genügt hier zu erwähnen, dass es aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung nach voraufgegangener weiterer Reinigung in blendend weissen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt.

Wöhler und Liebig[1]) haben nun gefunden, dass eine kalte oder lauwarme wässerige (nicht alkoholische) Lösung dieses Amygdalins, welche vollkommen geruchlos ist, in Berührung mit dem das Emulsin enthaltenden, ebenfalls geruchlosen wässerigen Auszuge der süssen Mandeln gemischt, augenblicklich stark nach Bittermandelöl riecht. Dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Zerquetschen der bitteren Mandeln mit Wasser. Die darin enthaltenen und neben einander liegenden beiden Körper, das Amygdalin und Emulsin gelangen erst durch das Zerkleinern der Mandeln und durch Vermittelung des Wassers mit einander in Berührung, und wirken hier-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 22, S. 1.

nach zersetzend auf einander ein. Die Gegenwart von Wasser ist eine durchaus nothwendige Bedingung für die Bildung des Bittermandelöls; bei blossem Zerquetschen der trockenen bitteren Mandeln nimmt man keinen oder nur sehr unbedeutenden Bittermandelgeruch wahr.

Dass das Bittermandelöl in den bitteren Mandeln nicht schon präexistirt, geht unzweideutig daraus hervor, dass Alkohol, in welchem doch das Bittermandelöl sehr leicht löslich ist, keine Spur davon aus denselben auszieht, und dass man auch nichts davon erhält, wenn man die frisch und trocken zerquetschten Mandeln in eine Retorte in siedendes Wasser einträgt. In letzterem Falle coagulirt sogleich das Emulsin derselben und verliert damit sofort seine gährungerregende Kraft. Gleichwohl müsste, wenn Bittermandelöl darin ursprünglich enthalten wäre, dieser Theil desselben mit den Wasserdämpfen übergehen.

Ausser den bitteren Mandeln enthalten auch noch andere Pflanzentheile, z. B. die Pfirsichkerne, Kirschlorbeerblätter, die Rinde von *Prunus padus*, die jungen frischen Blätter von *Prunus spinosa* u. a. m., Amygdalin, und können daher auch zur Darstellung von Bittermandelöl dienen. Von allen geben die bitteren Mandeln die grösste Ausbeute, etwa 0,7 bis 0,8 Procent vom Gewicht der Mandeln.

Aus dem, was vorhin über die Bildungsweise des Bittermandelöls aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln angeführt ist, ergiebt sich das bei seiner Darstellung einzuschlagende Verfahren von selbst. Nur ist noch zu bemerken und bei der Darstellung ebenfalls zu berücksichtigen, dass die Zersetzung des Amygdalins durch den Contact mit Emulsin, obwohl momentan eingeleitet, doch nicht sofort beendet ist, sondern zur vollständigen Beendigung immer einiger Zeit bedarf.

Die Darstellung des Bittermandelöls im Grossen geschieht nun auf die Weise, dass man die bitteren Mandeln oder auch Pfirsichkerne trocken zerkleinert und kalt auspresst, um das fette Oel möglichst zu entfernen, dann mit etwa 4 bis 6 Thln. lauwarmem Wasser von 30° bis 40° C. anrührt und nach 24- bis 48stündigem Stehen destillirt. Die Destillation geschieht am Besten durch Einleiten von gespannten Wasserdämpfen. Um das Ueberschäumen und, wenn man durch untergelegtes Feuer destillirt, das Anbrennen zu vermeiden, sind viele Vorschläge gemacht worden. Am Einfachsten ist es, wie Wöhler vorschreibt, den Mandelbrei nach 48stündigem Stehen bei gelinder Wärme durch ein Tuch zu seihen, den Rückstand auszupressen, nochmals mit Wasser anzurühren, wieder zu pressen und dann die vereinigten Flüssigkeiten zu destilliren.

Obgleich das Benzoëaldehyd beinahe einen noch einmal so hohen Siedepunkt hat wie das Wasser, so geht es doch leicht und in grosser Menge mit den heissen Wasserdämpfen über. Am Reichsten daran sind die ersten Portionen des wässerigen Destillats, welche zugleich auch die grösste Menge der mit dem Benzoëaldehyd aus dem Amygdalin erzeugten Blausäure enthalten. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das Uebergehende noch Oeltropfen absondert und überhaupt noch

stark nach Bittermandelöl riecht. Aus dem vom abgeschiedenen Oel abgehobenen Wasser erhält man durch nochmalige Destillation, wobei das Oel mit den ersten Portionen übergeht, besonders, wenn jenes vor dieser zweiten Destillation mit Kochsalz versetzt war, noch mehr davon.

Das käufliche Bittermandelöl ist nicht selten verfälscht, theils mit Alkohol, welcher, in nicht zu grosser Menge zugesetzt, den Geruch des Oeles nicht wesentlich verändert, theils mit anderen, weniger kostbaren ätherischen Oelen, namentlich mit dem ihm im Geruch so ähnlichen Nitrobenzol. — Nach Redwood lässt sich eine Beimengung von 3 bis 4 Procent Alkohol und darüber durch Schütteln mit concentrirter Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht leicht erkennen an dem Aufbrausen und der Entbindung rother Dämpfe; das reine Oel lässt die Salpetersäure unverändert. — Nitrobenzol und andere ätherische Oele, die nicht zu der Classe der Aldehyde gehören, lassen sich nach Bertagnini auf die Weise im käuflichen Oel entdecken, dass man letzteres in eine erwärmte starke Lösung von saurem schwefligsaurem Kali oder Natron einträgt. Das Benzoëaldehyd nebst der Blausäure lösen sich darin und bilden damit eine durchsichtige Flüssigkeit, die erst beim Erkalten erstarrt, und auf welcher die fremdartigen Beimengungen als leichtere Oelschicht schwimmen.

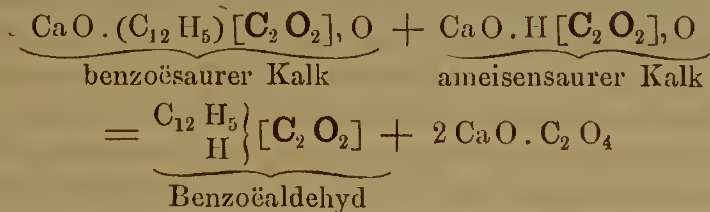
Um aus diesem rohen käuflichen Bittermandelöl das reine Benzoëaldehyd zu gewinnen, und namentlich, um es von der beigemengten Blausäure zu befreien, sind verschiedene Vorschriften gegeben. Das am Nächsten liegende Verfahren, die Blausäure an Kali zu binden und das mit Kalilauge gemischte rohe Oel zu destilliren, ist darum nicht ausführbar, weil das Benzoëaldehyd die Eigenschaft hat, bei Berührung mit einer Lösung von Cyankalium oder anderen löslichen Cyanmetallen sich in eine krystallinische metamere Verbindung, das Benzoïn, zu verwandeln. — In Wasser unlösliche Cyanverbindungen bewirken diese Metamorphose nicht, und man bindet deshalb das Cyan der Blausäure gewöhnlich an Eisen. Dies geschieht am zweckmässigsten auf die Weise, dass man das rohe Bittermandelöl mit einer wässerigen Lösung des käuflichen Eisenvitriols und Kalkmilch öfter tüchtig durchschüttelt und nach ein- oder zweitägigem Stehen destillirt. Da der hierbei in reichlicher Menge gebildete, hauptsächlich aus Eisenoxydulhydrat bestehende Niederschlag beim nachherigen Kochen der Masse durch untergelegtes Feuer starkes Stossen verursacht, und das Gefäss in Folge davon leicht zertrümmert wird, so bewerkstelligt man die Destillation am Besten durch Einleiten von heissen Wasserdämpfen. Man bringt die Mischung von Bittermandelöl, Eisenvitriol und Kalkmilch in eine geräumige mit Kühlrohr versehene tubulirte Retorte, setzt in den Tubulus eine nicht zu weite bis in die Mitte der Flüssigkeit reichende Glasröhre ein, die andererseits mit einem stark siedendes Wasser enthaltenen Kolben leicht zu verbinden ist, und stellt diese Verbindung her, wenn der Retorteninhalt durch längeres Verweilen der Retorte in einem Gefäss mit kochendem Wasser

nahezu auf 100° C. vorerhitzt ist. Diese Destillation geschieht ausserordentlich rasch, und ist mit dem geringsten Verlust verbunden.

Hat man kleine Mengen von Bittermandelöl zu reinigen, so schüttelt man dasselbe zweckmässig mit dem drei- bis vierfachen Volumen einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, womit sich das Benzoëaldehyd zu einer krystallinischen Verbindung leicht vereinigt, presst diese Krystallmasse ab, wäscht mit kaltem Alkohol und nach abermaligem Abpressen noch mit wenig Wasser, um den Alkohol zu entfernen, und destillirt schliesslich mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, welches jene Verbindung leicht zersetzt. Die Blausäure des Bittermandelöls bleibt zum grössten Theil in der ersten Mutterlauge zurück, die von den Krystallen durch Filtration und Abpressen getrennt war. Der letzte Rest davon wird durch das Auswaschen mit Alkohol entfernt.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte blausäurefreie Benzoëaldehyd wird möglichst gut von dem darüber stehenden Wasser getrennt, dann in einem verschlossenen Gefässe einige Zeit über Chlorcalcium und Aetzkalk hingestellt und schliesslich aus einer tubulirten Retorte im Kohlensäurestrom destillirt. Wegen der Leichtigkeit, womit dasselbe Sauerstoff aufnimmt und sich zu Benzoësäure oxydirt, ist besonders bei der Destillation der Zutritt der Luft möglichst gut abzuschliessen.

Von den zahlreichen anderen Bildungsweisen des Benzoëaldehyds mögen hier nachfolgende Erwähnung finden. Gleich wie dasselbe durch Sauerstoff oder Chlor in Benzoësäure resp. Benzoxylchlorid verwandelt wird, so lässt es sich aus diesen auch wieder regeneriren. Benzoësaurer und ameisensaurer Kalk zu gleichen Aequivalenten innig gemischt und rasch erhitzt, zerlegen sich in Benzoëaldehyd und kohlensauren Kalk nach folgender Gleichung (Piria):



$$\underbrace{CaO\,.\,(C_{12}H_5)\,[C_2O_2],O}_{\text{benzoësaurer Kalk}} + \underbrace{CaO\,.\,H\,[C_2O_2],O}_{\text{ameisensaurer Kalk}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzoëaldehyd}} + 2\,CaO\,.\,C_2O_4$$

Indessen geschieht die Umwandlung nur sehr unvollkommen, sonst würde man bei dem niederen Preise der Benzoësäure und der Leichtigkeit, womit Ameisensäure in grosser Menge bereitet werden kann, diese Entstehungsweise zur Darstellung des Bittermandelöls im Grossen benutzen.

Aus dem Chlorbenzoyl ist das Benzoëaldehyd noch nicht direct dargestellt worden [1]). Verwandelt man dasselbe aber durch Destillation

---

[1]) Die Richtigkeit der von Chiozza (Annalen der Chemie, Bd. 85, S. 232) gemachten Angabe, dass durch Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Benzoxylchlorid Kupferchlorür und Benzoëaldehyd entstehe, glaube ich bezweifeln zu müssen. Es ist mir nicht gelungen, auf diesem Wege auch nur eine Spur davon zu erhalten.

mit Cyanquecksilber zunächst in Cyanbenzoyl, und bringt man dieses zu einer Mischung von Zink und Salzsäure, oder erhitzt man es mit metallischem Quecksilber und Salzsäure, so verwandelt es sich in Cyanwasserstoff und Benzoëaldehyd [1]).

Es bildet sich ferner aus der Oxytoluylsäure (Mandelsäure) durch Erhitzen mit Braunstein, aus der Zimmtsäure, dem Zimmtaldehyd, dem Styryloxydhydrat und anderen Stoffen durch Behandlung mit verschiedenen Oxydationsmitteln, namentlich Schwefelsäure und Braunstein, oder saurem chromsaurem Kali. Auch aus den sogenannten Proteïnstoffen erzeugen diese Agentien neben vielen anderen Oxydationsproducten Benzoëaldehyd [2]).

Verwandlungen des Benzoëaldehyds. Es giebt wenige Stoffe, welche bezüglich ihrer chemischen Metamorphosen so vielseitig untersucht sind und so zahlreiche neue Verbindungen liefern, wie das Benzoëaldehyd. — Wie die meisten Aldehyde, besitzt es grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; es nimmt denselben in reichlicher Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft auf und verwandelt sich damit in Benzoësäure. Anwesenheit von Wasser befördert diese Oxydirung wesentlich. Lässt man Bittermandelöl in einem nur zum Theil damit gefüllten verschlossenen Gefäss stehen, so findet man die Wände desselben, besonders wenn es einige Male geöffnet war, mit Krystallen von Benzoësäure bekleidet. Auch hinterlässt ein Tropfen reines Benzoëaldehyd beim freiwilligen Verdampfen auf einem Uhrglase einen nicht unbedeutenden krystallinischen Rückstand von Benzoësäure.

Ungemein wirksam zeigt sich bei dieser Oxydation, wie schon früher Wöhler und Liebig beobachteten, und wie neuerdings von Schönbein [3]) in schlagender Weise dargethan ist, das Sonnenlicht. Bei völligem Lichtabschluss wird das Bittermandelöl beim Schütteln mit Luft nur mit der äussersten Langsamkeit, wenn überhaupt, oxydirt, rascher im zerstreueten Tageslichte, ausserordentlich schnell im directen Sonnenlichte. Dieser Oxydation geht jedesmal eine Ozonisirung des Sauerstoffs vorauf, welche, nach Schönbeins Versuchen, das Bittermandelöl unter Mitwirkung des Lichtes ebenso leicht bewirkt wie der Phosphor, und in desto reichlicherem Maasse, je intensiver das Licht ist. Da das Bittermandelöl in Berührung mit Ozon sich desselben schnell bemächtigt, um sich damit in Benzoësäure zu verwandeln, der Ozonisirung also die Oxydation sehr rasch folgt, so lässt sich das Ozon in einem vom Licht getroffenen, Bittermandelöl und Luft enthaltenden Gefässe nur fast unmittelbar nach seiner Entstehung durch die bekannten Ozonoskope nachweisen. Schönbein hat gefunden, dass ein auf Papier gestrichener Jodkaliumkleister

[1]) Kolbe, Annalen der Chemie, Bd. 98, S. 344 ff.

[2]) Guckelberger, Annalen der Chemie, Bd. 64, S. 39 ff. — Keller, daselbst. Bd. 72, S. 24 ff.

[3]) Annalen der Chemie, Bd. 102, S. 129.

in einer Luft enthaltenden Flasche, in welcher sich etwas Bittermandelöl befindet, in völliger Dunkelheit weiss bleibt, im zerstreueten Tageslichte langsam, im unmittelbaren Sonnenlichte ziemlich rasch sich bläut, dass ferner Bittermandelöl eine halbe Minute lang im zerstreueten Lichte mit atmosphärischer Luft durchgeschüttelt, Jodkaliumkleister wie Guajaktinctur augenblicklich tief bläut, dass es aber dieses Bläuungsvermögen sehr bald (nach etwa einer Stunde) vollständig wieder verliert, wenn man das so mit ozonisirtem Sauerstoff beladene Oel im Dunkeln stehen lässt. Alles Ozon wird während dieser Zeit (auch im Dunkeln) vom Bittermandelöl aufgenommen, indem es dasselbe in Benzoësäure verwandelt.

Schönbein schliesst hieraus wohl ganz mit Recht, dass das Bittermandelöl zum gewöhnlichen Sauerstoff gar keine Verwandtschaft habe, sondern nur durch den ozonisirten Sauerstoff oxydirt werde, den es aus dem gewöhnlichen Sauerstoff unter dem Einflusse des Lichtes selbst erzeugt und dann gleich consumirt. — Hieraus ergiebt sich zugleich für die Conservirung des Bittermandelöls die praktische Regel, dass man es stets im Dunkeln aufzubewahren hat.

Auch in Berührung mit Platinschwarz geht das Benzoëaldehyd an der Luft sehr rasch in Benzoësäure über. Dieselbe Oxydation bewirkt Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, wie viele andere leicht Sauerstoff abgebende Substanzen.

Trockenes Chlorgas verwandelt es in Salzsäure und Benzoxylchlorid. Vorher entsteht unter günstigen Bedingungen eine intermediäre Verbindung von Benzoxylchlorid mit Benzoëaldehyd, welche weiter unten beschrieben werden soll. — Feuchtes Chlor erzeugt damit ebenfalls zunächst Benzoxylchlorid, welches dann aber in Berührung mit dem Wasserdampf sogleich weiter in Salzsäure und Benzoësäure übergeht. Dabei vereinigt sich letztere im *status nascens* grösstentheils mit unverändert gebliebenem Benzoëaldehyd zu einer schön krystallinischen Verbindung, dem benzoësauren Benzoëaldehyd (s. d. unten).

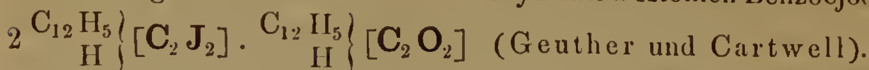
Brom verwandelt das Benzoëaldehyd in Benzoxylbromid. — Jod wirkt nicht darauf ein.

Wasserfreie Schwefelsäure löst es ohne Schwärzung und verbindet sich damit zu einer Säure (Mitscherlich's Bittermandelschwefelsäure), die mit Baryt, Zink, Magnesia u. a. m. lösliche Salze bildet; sie verdient genauer untersucht zu werden. — Schwefelsäurehydrat löst das Benzoëaldehyd ebenfalls; die Lösung wird beim Erhitzen roth, und schwärzt sich später unter Entbindung von schwefliger Säure. Ueber das Verhalten gegen blausäurehaltiges Bittermandelöl weiter unten.

Verdünnte Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen langsam zu Benzoësäure; concentrirte rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von starker Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt es in Nitrobenzoëaldehyd.

Mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure vereinigt es sich unter

Wasserbildung zu einer festen und krystallinischen, leicht schmelzbaren Verbindung von 1 Atom Benzoëaldehyd mit 2 Atomen Benzoëjodaldehyd:



$$2\,\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2J_2]\,.\,\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$$ (Geuther und Cartwell).

Cyanwasserstoffsäure für sich wirkt nicht verändernd auf Benzoëaldehyd ein. Wird aber die Mischung beider mit wässeriger Salzsäure erwärmt, so wird aus ersterer Ammoniak und Ameisensäure erzeugt, welche letztere sich zwar nicht als solche, wie man bislang allgemein angenommen hat, sondern ihren Elementen nach mit 1 Atom Benzoëaldehyd zu Oxytoluylsäure (Mandelsäure) vereinigt. — Ueberhaupt verhält sich das blausäurehaltige Benzoëaldehyd, wie wir es in dem käuflichen Bittermandelöl kennen, gegen eine Anzahl von Agentien ganz anders als das reine Benzoëaldehyd, und sollen dessen chemische Verwandlungen gesondert beschrieben werden.

Schwefelwasserstoff bewirkt eine Substitution der beiden Sauerstoffatome des Benzoëaldehyds durch zwei Schwefelatome, und verwandelt es in eine mit dem Benzoëschwefelaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2S_2]$, isomere Verbindung, das sogenannte Benzoylsulfhydrat. Noch leichter geschieht diese Umwandlung durch Schwefelammonium; indessen bildet sich hierbei auch noch ein anderes stickstoffhaltiges Product, der sogenannte Sulfazobenzoylwasserstoff.

Fünffach Chlorphosphor wirkt heftig auf Benzoëaldehyd ein, und verwandelt sich damit unter gleichzeitigem Austausch von 2 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Chlor in Phosphoroxychlorid und Benzoëchloraldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]$.

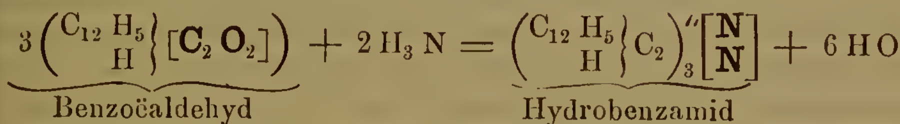
Beim Erhitzen mit Acetoxylchlorid in einer hermetisch verschlossenen Röhre entsteht Zimmtsäure (s. d.) und Salzsäure.

Kalium löst sich, angeblich ohne Wasserstoffentwickelung, langsam darin auf. Das Oel verdickt sich dabei und verwandelt sich in eine dunkele Masse.

Mit Kalihydrat bei Abschluss der Luft erhitzt, geht es unter Wasserstoffgasentwickelung in benzoësaures Kali über. Von wässeriger Kalilauge wird es, wenn die Luft keinen Zutritt hat, auch beim Kochen nicht verändert; alkoholische Kalilauge dagegen verwandelt 2 Atome Benzoëaldehyd in 1 Atom Benzoësäure und 1 Atom Tolyloxydhydrat (s. d. Bd. I, S. 48 ff.). — Cyankalium, mit Benzoëaldehyd einige Zeit in Berührung, bewirkt eine metamere oder polymere neue Gruppirung der näheren Bestandtheile, wodurch es vollständig in Benzoïn verwandelt wird.

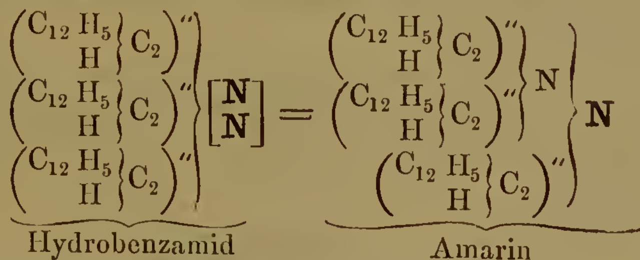
Wässeriges Ammoniak verwandelt das Benzoëaldehyd beim längeren Stehen in eine krystallinische Masse, welche bei Anwen-

dung von ganz reinem Oel wahrscheinlich nur aus Hydrobenzamid: $\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''_3\begin{bmatrix}N\\N\end{bmatrix}$ besteht. Hierbei treten 2 Atome Ammoniak mit 3 Atomen Benzoëaldehyd in Wechselwirkung, und zwar in der Weise, dass die sechs Wasserstoffatome der beiden ersten sich mit den sechs Sauerstoffatomen der letzteren zu Wasser vereinigen, während andererseits die 2 Atome Stickstoff mit 3 Atomen des zweiatomigen Radicals $\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''$ zu einem Diamid, dem sogenannten Hydrobenzamid, zusammentreten:



$$\underbrace{3\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}[C_2O_2]\right)}_{\text{Benzoëaldehyd}} + 2H_3N = \underbrace{\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''_3\begin{bmatrix}N\\N\end{bmatrix}}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6HO$$

Das Hydrobenzamid, welches wie andere Amide unter günstigen Verhältnissen, z. B. beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich wieder in Ammoniak und Benzoëaldehyd verwandelt, hat andererseits grosse Neigung, seine Bestandtheile in der Weise metamer umzusetzen, dass daraus eine Salzbasis und zwar ein Monoamin, das Amarin hervorgeht, in folgendem Sinne:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''\\\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''\\\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}N\\N\end{bmatrix}}_{\text{Hydrobenzamid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''\\\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''\end{matrix}\right\}N\\\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amarin}}$$

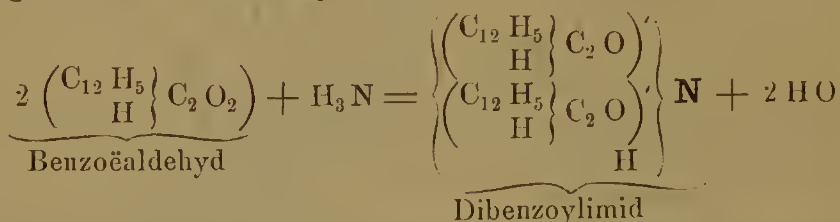
Dieses Amarin ist demnach ein Ammoniak, welches ein Atom Wasserstoff durch ein zusammengesetztes Ammonium, die beiden anderen durch ein zweiatomiges Radical substituirt enthält.

Jene metamere Umsetzung erfährt das Hydrobenzamid, wie Laurent gefunden hat, zuweilen schon bei seiner Bildung aus Benzoëaldehyd und Ammoniak; doch sind die Verhältnisse, welche diese Art der Umwandlung des Hydrobenzamids in Amarin begünstigen, nicht näher bestimmt.

Bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Benzoëaldehyd, und zwar auf denjenigen Theil desselben, welcher bei seiner Rectification zuerst (als erstes Achtel) überging, hat Laurent noch eine andere Verbindung erhalten, welche Azobenzoïlid genannt ist und nach der Formel: $C_{28}H_{11}N$ zusammengesetzt sein soll. Ueberhaupt herrscht bezüglich der mannigfachen Producte, die unter besonderen, nicht näher ermittelten Umständen ausserdem noch aus dem Benzoëaldehyd unter der Einwirkung von Ammoniak entstehen sollen, eine grosse Unsicherheit und Verwirrung. Manche derselben, wahrscheinlich auch das eben genannte Azobenzoïlid, verdanken ihre Entstehung muthmasslich dem Vor-

handensein fremder, theils leichter, theils schwerer flüchtiger Oele in dem von Blausäure gereinigten Bittermandelöl, andere vielleicht auch dem Umstande, dass das benutzte Benzoëaldehyd noch nicht vollständig von Blausäure befreit war.

Eine andere Zersetzung erfährt das Benzoëaldehyd bei Behandlung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit. Leitet man nämlich durch eine alkoholische Lösung des Benzoëaldehyds einen Strom von Ammoniak, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen eine mehr oder weniger körnige, in Alkohol unlösliche Masse (Benzhydramid) und eine harzartige Substanz aus, die hauptsächlich aus der von Robson[1]) Dibenzoylimid genannten, nach der Formel: $C_{28}H_{13}NO_2$ zusammengesetzten Verbindung besteht. Ihre Bildung findet eine einfache Erklärung, wenn man annehmen darf, dass die Elemente von 1 At. Ammoniak mit den Bestandtheilen von 2 At. Benzoëaldehyd in der Art in Wechselwirkung treten, dass 2 Wasserstoffatome des Ammoniaks mit je einem Sauerstoffatom aus 2 At. Benzoëaldehyd zu Wasser sich vereinigen, und dass von der nun einatomigen Gruppe: $\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O\Big)'$, welche aus dem Benzoëaldehyd nach Elimination eines Sauerstoffatoms übrig bleibt, 2 Atome für die 2 Wasserstoffatome in das Ammoniak eintreten, wie folgende Gleichung veranschaulichen mag:



$$\underbrace{2\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2\Big)}_{\text{Benzoëaldehyd}} + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O\Big)'\\\left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O\Big)'\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Dibenzoylimid}} + 2HO$$

Jener harzartige Körper wird durch Alkohol von dem darin unlöslichen Benzhydramid getrennt, dann die aus dem Alkohol wieder abgeschiedene Substanz einige Stunden lang mit starker Kalilauge gekocht, um dadurch die kleine Menge des darin vorhandenen Hydrobenzamids in Amarin zu verwandeln, und letzteres nachher durch wiederholtes Auskochen mit sehr verdünnter Salzsäure entfernt. Beim Kochen mit Kalilauge nimmt die harzartige Masse eine hellrothe Farbe an und wird ganz bröcklig. Wird sie nun mit Alkohol gekocht, so bleibt das Dibenzoylimid als gelbliches, aus glänzenden federartigen Krystallen bestehendes Pulver zurück[2]).

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 81, S. 122

[2]) Bei dieser von Robson gegebenen Beschreibung der Reindarstellung des Dibenzoylimids ist nicht recht klar, wie es kommt, dass der diese Verbindung enthaltende Theil des ursprünglich gemengten Products sich in Alkohol löst, und dass das reine Dibenzoylimid hernach beim Kochen mit Alkohol ungelöst zurückbleibt. Fast will es scheinen, als sei das Dibenzoylimid aus einer vielleicht isomeren Verbindung erst durch das Kochen des Products mit starker Kalilauge hervorgegangen.

Das Dibenzoylimid wird am Besten aus siedendem Holzgeist umkrystallisirt, worin es am Leichtesten löslich ist. Es löst sich nicht in Alkohol, kaum in Aether. Kochende Salzsäure verändert es nicht; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, lässt es aber nach Zusatz von Wasser unverändert fallen. Kochende concentrirte Salpetersäure zersetzt es allmälig unter Bildung eines Körpers, der sich auf Zusatz von Wasser mit glänzend gelber Farbe abscheidet. — Wässerige Kalilauge wirkt selbst bei anhaltendem Kochen nicht verändernd darauf ein; alkoholische Kalilauge dagegen zersetzt es nach mehrtägigem Kochen in Ammoniak und Benzoëaldehyd.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass Robson das Dibenzoylimid aus rohem Bittermandelöl darstellte: es ist aber anzunehmen, dass auch das reine Benzoëaldehyd bei ähnlicher Behandlung diese Verbindung liefert.

Durch Behandlung mit Cyanammonium geht das Benzoëaldehyd in eine Benzhydramid genannte, nach der Formel: $C_{44}H_{18}N_2O_4$ zusammengesetzte stickstoffhaltige Substanz von noch unbekannter Constitution über.

Durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff verwandelt es sich in die Schwefelcyanbenzoyl genannte Verbindung: $C_{16}H_5NS_2$.

Leitet man seinen Dampf durch eine rothglühende, mit Porzellanstücken gefüllte Porzellanröhre, so zerfällt es geradeauf in Benzol und Kohlenoxyd.

Verbindungen des Benzoëaldehyds.

Wie das eigentliche Aldehyd, besitzt auch das Aldehyd der Benzoësäure schwach basische Eigenschaften, und vereinigt sich nicht nur mit den sauren schwefligsauren Alkalien, sondern auch mit Säuren zu salzartigen Verbindungen.

Schwefligsaures Benzoëaldehyd-Kali: $KO, \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2] . S_2O_4$. Beim Durchschütteln einer Mischung von Benzoëaldehyd mit einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Kali [1]) erstarrt das Ganze fast plötzlich unter Wärmeentwickelung zu einem Krystallbrei. Derselbe wird auf ein Zeugfilter gebracht, abgepresst, getrocknet und dann in verdünntem siedendem Alkohol gelöst, wobei das Sieden nicht zu lange fortgesetzt werden darf, weil hierdurch partielle Zersetzung erfolgt. Beim Erkalten der klaren Lösung scheidet sich obige Verbindung in länglichen Blättchen aus. Sie ist in kaltem Alkohol nur sehr wenig, in reinem Wasser sehr leicht löslich, aber fast unlöslich in einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Al-

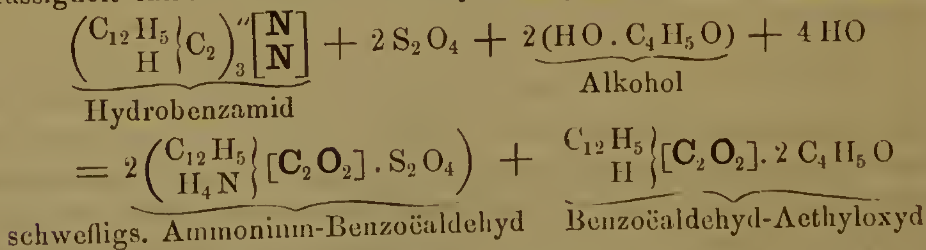
[1]) Bertagnini, Annalen der Chemie, Bd. 85, S. 183.

kali. Die Alkalien zerlegen sie schon in der Kälte, verdünnte Säuren erst beim Erhitzen unter Abscheidung von Benzoëaldehyd. Auch die wässerige Lösung verträgt Kochen nicht ohne Zersetzung.

Schwefligsaures Benzoëaldehyd-Natron: $NaO, \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2] . S_2O_4 + 2\,HO$, wird wie das Kalisalz dargestellt, dem es auch durchaus gleich sich verhält. Die wässerige Lösung erzeugt mit Chlorbaryum einen reichlichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag (Bertagnini). Otto[1]) erhielt aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes durch Chlorbarium erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, blättrige Krystalle von schwefligsaurem Benzoëaldehyd-Baryt: $BaO, \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2] . S_2O_4 + 3\,HO$.

Schwefligsaures Benzoëaldehyd-Ammoniumoxyd. Benzoëaldehyd löst sich in einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniumoxyd beim Schütteln unter Wärmeentwickelung zu einer klaren Flüssigkeit auf, doch ist es nicht gelungen, aus derselben eine feste Verbindung abzuscheiden. Versetzt man die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, so trübt sie sich, und scheidet nach einiger Zeit festes Hydrobenzamid ab.

Verschieden von dieser Verbindung ist das von Otto[2]) dargestellte schwefligsaure Ammonium-Benzoëaldehyd: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_4N \end{matrix}\right\} [C_2O_2] . S_2O_4$. Dasselbe bildet sich zugleich mit Benzoëaldehyd-Aethyloxyd: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2] . 2\,C_4H_5O$, wenn man eine warme Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer absolut-alkoholischen Lösung von schwefliger Säure vermischt; es setzt sich nach einiger Zeit als weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ab; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Benzoëaldehyd-Aethyloxyd.



$$\underbrace{\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2\right)_3'' \begin{bmatrix} N \\ N \end{bmatrix}}_{\text{Hydrobenzamid}} + 2\,S_2O_4 + \underbrace{2\,(HO . C_4H_5O)}_{\text{Alkohol}} + 4\,HO$$

$$= \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_4N \end{matrix}\right\} [C_2O_2] . S_2O_4\right)}_{\text{schwefligs. Ammonium-Benzoëaldehyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2] . 2\,C_4H_5O}_{\text{Benzoëaldehyd-Aethyloxyd}}$$

Woher die zu obiger Zersetzung nöthigen 4 Atome Wasser stammen, ist unklar, da Otto angiebt, durchaus absoluten Alkohol angewandt zu haben.

Das schwefligsaure Ammonium-Benzoëaldehyd ist in Aether kaum, in Alkohol schwierig, leicht in Wasser löslich. Aus der wässerigen

---

1) Annalen der Chemie, Bd. 112, S. 308.

2) A. a. O. S. 305.

Lösung schiesst es beim Verdunsten über Schwefelsäure in durchsichtigen Krystallen an, die 3 Atome Wasser enthalten. — Kali entbindet daraus schon in der Kälte Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure macht schweflige Säure frei. Beim Erhitzen in einer Retorte beginnt die wasserfreie Verbindung zwischen 110° und 120° C. zu sublimiren. Der grösste Theil verflüchtigt sich und setzt sich im Retortenhalse als weisse Masse ab. Der beim Erhitzen bis 200° C. bleibende Rückstand ist eine gelbliche, bei dieser Temperatur flüssige Masse, die Lophin und andere basische Verbindungen enthält.

Das schwefligsaure Ammonium-Benzoëaldehyd hat eine analoge Zusammensetzung wie das Bd. I, S. 724 beschriebene schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak, welches auch passender als schwefligsaures Ammonium-Aldehyd zu bezeichnen sein dürfte.

Schwefligsaures Natrium-Benzoëaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\Na\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. $S_2O_4 + 4HO$, erhält man aus der Ammoniumverbindung, wenn man die concentrirte wässerige Lösung desselben mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Natron vermischt, und sich selbst überlässt. Es scheidet sich dann im Verlauf von 24 Stunden in ziemlich grossen, durchsichtigen Krystallen von obiger Zusammensetzung ab. Es enthält 1 Atom Wasser weniger, als das zuvor beschriebene schwefligsaure Benzoëaldehyd-Natron.

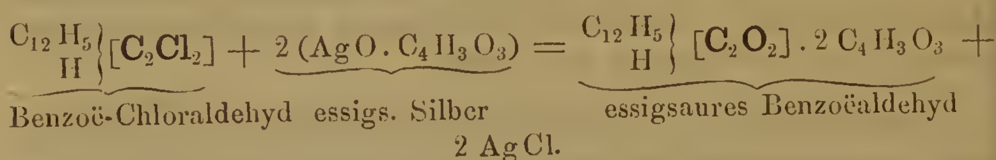
Schwefligsaures Barium-Benzoëaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\Ba\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. $S_2O_4 + 4HO$. Beim Vermischen concentrirter wässeriger Lösungen der Ammoniumverbindung und von Chlorbaryum entsteht kein Niederschlag, beim Erwärmen fällt schwefligsaurer Baryt nieder. Lässt man aber die kalt bereitete Salzmischung über Schwefelsäure verdunsten, so schiesst die Bariumverbindung von obiger Zusammensetzung in durchsichtigen Nadeln, oder auch in grösseren klaren vierseitigen Tafeln an, welche letztere beim Stehen über Schwefelsäure etwas verwittern. — Ich halte diese Verbindung nicht, wie Otto, für identisch mit dem S. 172 angeführten schwefligsauren Benzoëaldehyd-Baryt, sondern in dem Sinne, wie die beiden Formeln ausdrücken, verschieden constituirt.

Von den Verbindungen des Benzoëaldehyds mit Säuren sind erst wenige bekannt, keine derselben ist direkt dargestellt, und es ist überhaupt zweifelhaft, ob es gelingen wird, derartige Verbindungen unmittelbar aus Benzoëaldehyd und den betreffenden Säuren zusammenzusetzen; denn unter den Verhältnissen, die zur direkten Vereinigung anderer Aldehyde, z. B. des Essigaldehyds, mit Säuren nothwendige Bedingung sind, höhere Temperatur, sehen wir die auf anderem Wege erhaltenen analogen Verbindungen des Benzoëaldehyds sich in ihre Bestandtheile zerlegen. Ueberhaupt scheint letzteres mit viel schwächeren basischen Eigenschaften ausgestattet zu sein, als die Aldehyde der fetten Säuren.

Wir werden weiter unten einen Körper kennen lernen, welcher aus

dem Benzoëaldehyd durch Zersetzung mit fünffach Chlorphosphor hervorgeht, und als Benzoëaldehyd aufzufassen ist, dessen beide Sauerstoffatome durch 2 Chloratome ersetzt sind: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]$. Derselbe hat den sehr unpassenden Namen Chlorbenzol erhalten. Ich nenne ihn wegen seiner intimen Beziehungen zum Benzoëaldehyd Benzoë-Chloraldehyd.

Wird dieses Benzoë-Chloraldehyd mit den trocknen Silbersalzen von Essigsäure, Benzoësäure u. a. m. gelinde erwärmt, so erfolgt eine Zersetzung in der Weise, dass zwei Atome Chlorsilber entstehen, und Benzoëaldehyd regenerirt wird, welches dann sofort mit der Säure des Silbersalzes in chemische Verbindung tritt:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]}_{\text{Benzoë-Chloraldehyd}} + \underbrace{2\,(AgO\,.\,C_4H_3O_3)}_{\text{essigs. Silber}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,.\,2\,C_4H_3O_3}_{\text{essigsaures Benzoëaldehyd}} + 2\,AgCl.$$

Man hat irrthümlicher Weise diesen Process mit demjenigen verglichen, durch welchen, wie Bd. I, S. 735 beschrieben, aus dem Aethylenjodid oder -chlorid durch essigsaures Silberoxyd das essigsaure Aethylenoxyd entsteht, und hat das essigsaure Benzoëaldehyd (den sog. essigsauren Benzoläther) als Analogon des essigsauren Aethylenoxyds (des sogn. essigsauren Glycoläthers) betrachtet.

Wir haben Bd. I, S. 728 und 736 gelernt, dass neben dem essigsauren Aethylenoxyd noch eine andere Verbindung von gleicher Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften existirt, das essigsaure Aldehyd: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,.\,2\,C_4H_3O_3$; letztere Verbindung stammt unmittelbar vom Aldehyd ab, und giebt unter dem zersetzenden Einflusse starker Basen wieder Aldehyd. Das isomere essigsaure Aethylenoxyd derivirt vom Aethylen oder vielmehr vom Aethylenchlorid und giebt bei Zersetzung durch Kalihydrat nicht Aldehyd, sondern Aethylenoxydhydrat. Dass weiter das Aethylenoxyd im Aethylenoxydhydrat nicht identisch, sondern nur isomer mit dem Aldehyd ist, beweist noch die verschiedene Natur der verschiedenen isomeren Chlorverbindungen, welche aus dem Aethylenoxydhydrat und dem Aldehyd durch Behandlung mit fünffach Chlorphosphor hervorgehen. Das aus Aethylenoxydhydrat wie auch aus dem inzwischen von Wurtz[1]) dargestellten Aethylenoxyd selbst abgeleitete Chlorid ist, wie sich voraus sehen lässt, identisch mit dem Aethylenchlorid, dem Oel des ölbildenden Gases. Das aus Aldehyd unter gleichen Verhältnissen hervorgehende Chlorid ist, wie schon Bd. I, S. 719 bemerkt, zwar gleich zusammengesetzt, aber ein durchaus verschiedener Körper.

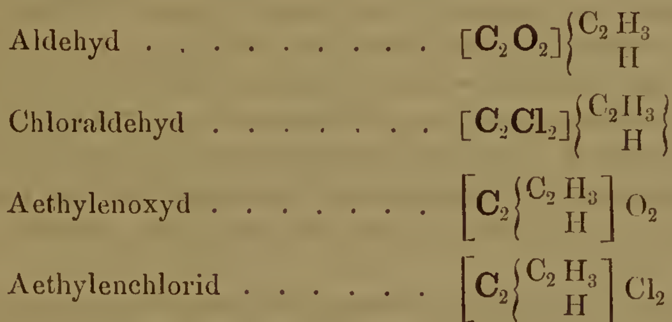
Wie sich erwarten lässt, liegt die Ursache der chemischen Verschie-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 110, S. 126.

denheit dieser gleich zusammengesetzten Verbindungen darin, dass sie verschieden constituirt sind. Wir sind im Stande, uns über diese verschiedene chemische Constitution derselben genau Rechenschaft zu geben. Dabei verleiht dieser Isomerie der Umstand ein erhöhtes Interesse, dass, während gewöhnlich die isomeren Körper verschiedene nähere Bestandtheile haben, wie ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd, in dem vorliegenden Falle die näheren Bestandtheile die nämlichen sind, und nur verschiedene Funktionen haben.

Beide, das Aldehyd und das Aethylenoxyd, deriviren von der zweibasischen Kohlensäure: $[C_2O_2],O_2$, und beide enthalten 2 Sauerstoffatome der Kohlensäure durch je 1 Atom Methyl und je 1 Atom Wasserstoff ersetzt. Der Unterschied liegt einfach darin, dass beim Aldehyd die beiden extraradicalen Sauerstoffatome, beim Aethylenoxyd dagegen die beiden intraradicalen Sauerstoffatome es sind, welche jene Substitution durch 1 Atom Methyl und 1 Atom Wasserstoff erfahren haben. Hieraus allein folgt die ganze chemische Differenz der beiden isomeren Körper, die sich symbolisch am Besten etwa durch folgende Formeln ausdrücken lässt:



Aldehyd . . . . $[C_2O_2]\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$

Chloraldehyd . . . . $[C_2Cl_2]\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$

Aethylenoxyd . . . . $\left[C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right]O_2$

Aethylenchlorid . . . . $\left[C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right]Cl_2$

und es erklärt sich hieraus zugleich, wie es kommt, dass das Aethylenoxyd viel stärkere Affinitäten hat, als das Aldehyd, eine Thatsache, die sich aufs Deutlichste dadurch Kund giebt, dass das Aethylenoxyd, wenn es aus seinen Verbindungen durch starke Basen abgeschieden wird, sich mit Wasser zu Aethylenoxydhydrat vereinigt, wohingegen das Aldehyd unter gleichen Verhältnissen nicht als isomeres Aldehydhydrat, sondern ohne Wasser zu binden, als solches wieder frei wird.

Berücksichtigt man nun nicht bloss die allgemeine Zusammensetzung der nachstehend beschriebenen Verbindungen des Benzoëaldehyds, sondern auch ihre chemischen Beziehungen und besonders ihr chemisches Verhalten, zieht man namentlich in Betracht, dass sie geradezu von dem Benzoëaldehyd deriviren, und bei der Zerlegung mit starken Basen keine dem Aethylenoxydhydrat correspondirende Verbindung, sondern wieder Benzoëaldehyd ausgeben, so kann kein Zweifel sein, dass sie Analoga der Verbindungen des Essigsäure-Aldehyds sind, keineswegs aber, wie bisher allgemein angenommen zu sein scheint, den isomeren Verbindungen des Aethylenoxyds correspondiren. — Die dem Aethylen und seinen Verbindungen entsprechenden Derivate des Tolylalkohols, das

Toluen: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2$, Toluenchlorid: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2, Cl_2$, Toluenoxyd: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2, O_2$ und Toluenoxydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2, O_2 . 2\,HO$ sind noch unbekannt.

Essigsaures Benzoëaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . 2\,C_4H_3O_3$, (essigsaurer Benzoläther) [1]). Erhitzt man vollkommen trockenes essigsaures Silberoxyd, welches man in einer Reibschale mit dem halben Aequivalentgewicht Benzoë-Chloraldehyd innig zusammengerieben hat, gelinde in einem Kölbchen, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein und weisse Dämpfe entweichen. Um zu grosse Erhitzung zu vermeiden, ist es rathsam, nicht mehr als 10 Grm. des Silbersalzes auf einmal zu nehmen; selbst bei Anwendung dieser geringen Menge ist bedeutender Verlust nicht zu vermeiden.

Man behandelt die erkaltete Masse wiederholt mit Aether, bis derselbe nichts mehr daraus aufnimmt, destillirt den Aether aus den mit einander vereinigten Extractionen ab, und schüttelt das zurückbleibende gelbliche Oel mit verdünnter Sodalösung, um beigemengte freie Essigsäure zu entziehen, dann noch mit reinem Wasser. Endlich löst man es wieder in wenig Aether und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Das essigsaure Benzoëaldehyd bleibt dann als dickflüssiges Oel zurück, welches nach etwa 24 Stunden kleine Zwillingskrystalle ausscheidet, und bei längerem Stehen vollständig krystallinisch erstarrt.

Ein ähnliches Oel hat Geuther durch Erhitzen von Benzoëaldehyd mit wasserfreier Essigsäure in einem zugeschmolzenen Rohre auf 230° C. erhalten.

Die kleinen glänzenden, weissen Krystalle des essigsauren Benzoëaldehyds gehören nach Wicke dem klinorhombischen System an, und haben viele Aehnlichkeit mit den beim Gypse vorkommenden sogenannten Schwalbenschwanzkrystallen. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich, und wird durch letzteres aus der alkoholischen Lösung als Oel gefällt. Dasselbe bleibt oft sehr lange flüssig, erstarrt dann aber plötzlich durch Schütteln oder bei Berührung mit einem eckigen Körper. Die feste Substanz schmilzt bei 36° C., und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig; zwar geräth sie bei 190° C. ins Sieden, aber die Temperatur steigt sofort höher, zuletzt bis auf 240° C. Sie zerfällt dabei in Essigsäureanhydrid und Benzoëaldehyd. Auch durch wässerige Kalilauge wird sie beim Erhitzen auf 100° C. in essigsaures Kali und Benzoëaldehyd zerlegt. Wässeriges Ammoniak, damit in einer verschlossenen Röhre auf 100° C. erhitzt, verwandelt sich damit in Acetamid und Hydrobenzamid. — Auch verdünnte Schwefelsäure reproducirt daraus beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° C. Benzoëaldehyd.

---

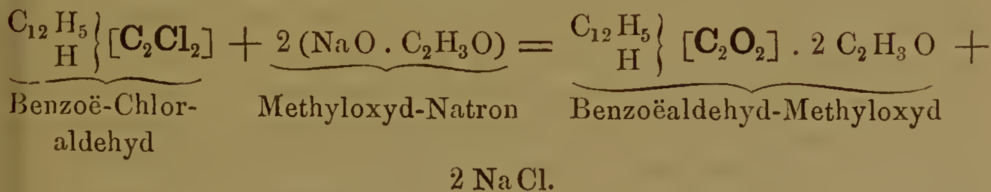
[1]) Wicke, Annalen der Chemie, Bd. 102, S. 366.

Valeriansaures Benzoëaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . 2\,C_{10}H_9O_3$ ist ein dickflüssiges, nicht krystallisirendes Oel, und schwer ganz frei von Benzoë-Chloraldehyd zu erhalten. Seine Darstellung und sein chemisches Verhalten sind denen der obigen Verbindung ganz analog.

Benzoësaures Benzoëaldehyd. Schon beim Zusammenreiben von benzoësaurem Silberoxyd und Benzoë-Chloraldehyd tritt Erwärmung ein, die Masse wird knetbar, und muss schnell in einen Kolben mit aufgestecktem langem Glasrohr gebracht werden, um die heftig reizenden Dämpfe dieses Chloraldehyds abzuleiten. Der nachher daraus gewonnene ätherische Auszug ist braun gefärbt, und liefert beim Verdunsten jene Verbindung als dickflüssige, braune, nicht krystallisirende Masse. Weingeistige Kalilauge zersetzt sie in Benzoësäure und Benzoëaldehyd.

Schwefelsaures Benzoëaldehyd ist auf ähnliche Weise wie die essigsaure Verbindung als rothbraunes, nicht krystallisirendes Oel erhalten. — Das bernsteinsaure Benzoëaldehyd zersetzt sich sowohl beim Waschen des Rohproducts mit Sodalösung, wie auch beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft in seine Bestandtheile.

Benzoëaldehyd-Methyloxyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . 2\,C_2H_3O$. Eine gewogene Menge Natrium (2 Aeq.) wird in reinem, wasserfreiem Methylalkohol gelöst, das gebildete Methyloxyd-Natron mit 1 Aeq. Benzoë-Chloraldehyd versetzt und einige Stunden gekocht, wobei sich viel Chlornatrium abscheidet. Der überschüssige Holzgeist wird darauf durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt, und das sich auf der Oberfläche ansammelnde Oel abgehoben, getrocknet und destillirt. Die Bildung dieses Benzoëaldehyd-Methyloxyds geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]}_{\text{Benzoë-Chloraldehyd}} + \underbrace{2\,(NaO . C_2H_3O)}_{\text{Methyloxyd-Natron}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . 2\,C_2H_3O}_{\text{Benzoëaldehyd-Methyloxyd}} + 2\,NaCl.$$

Es ist ein wasserhelles, angenehm nach Geranium riechendes, in Wasser unlösliches, und darin untersinkendes Oel, leicht mischbar mit Alkohol und Aether; siedet bei 208° C., erleidet jedoch bei der Destillation eine partielle Zersetzung, in Folge deren jedesmal ein brauner Rückstand bleibt.

Benzoëaldehyd-Aethyloxyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . 2\,C_4H_5O$; wie die vorige Verbindung mittelst Aethyloxyd-Natron dargestellt, gleicht derselben in allen Beziehungen, auch im Geruch, siedet aber unter geringer Zersetzung erst bei 222° C.

Benzoëaldehyd-Amyloxyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . 2\,C_{10}H_{11}O$; wird analog der Methylverbindung durch Einwirkung von Benzoë-Chloraldehyd auf Amyloxyd-Natron erhalten, worauf man den Ueberschuss des angewandten Amyloxydhydrats durch fractionirte Destillation trennt. Das viel weniger flüchtige Benzoëaldehyd-Amyloxyd ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, besitzt einen an Fuselöl erinnernden Geruch, ist leichter als Wasser, und siedet unter ziemlich bedeutender Zersetzung bei etwa 292° C.

Ueber das sonstige chemische Verhalten dieser letzten drei Verbindungen scheint Wicke keine Versuche angestellt zu haben.

Cyanwasserstoff-Benzoëaldehyd[1]): $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . HC_2N$.

Versetzt man blausäurehaltiges Benzoëaldehyd, das käufliche Bittermandelöl, mit Salzsäure, und verdampft die Flüssigkeit bei einer 100° C. nicht erreichenden Temperatur, so scheidet sich jene Verbindung bei einer gewissen Concentration als ölartiger Körper ab. Durch Waschen mit Wasser gereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat die Verbindung folgende Eigenschaften. Sie ist geruchlos, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich; die wässerige Lösung reagirt neutral, schmeckt bitter. Sie hat 1,24 specif. Gewicht, ist an der Luft unveränderlich; auf 100° C. erwärmt, fängt sie an sich zu zersetzen, und bei 170° C. zerfällt sie vollständig in Benzoëaldehyd und Blausäure. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Cyankalium und Benzoëaldehyd wird frei. Mit Salzsäure anhaltend erhitzt, geht sie unter Aufnahme der Elemente von Wasser in Oxytoluylsäure (Mandelsäure) über.

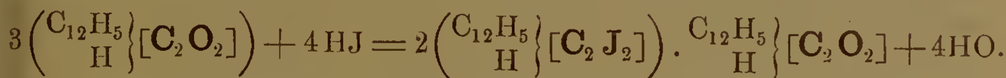
Benzoxylchlorid-Benzoëaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] . (C_{12}H_5)[C_2O_2],Cl$, bildet sich nach Laurent und Gerhardt[2]) als intermediäres Product bei der Einwirkung von Chlor auf Benzoëaldehyd. Benzoëaldehyd wird durch Behandlung mit Chlorgas nur schwierig vollständig in Benzoxylchlorid verwandelt. Lässt man es nach Einleiten von überschüssigem Chlor in einem verschlossenen Gefässe stehen, so sieht man im Verlaufe von einigen Wochen glänzende Krystallblättchen sich abscheiden, deren Menge in dem Maasse zunimmt, dass nach etwa 4 Wochen das Oel fast vollständig fest geworden ist. Die feste Substanz wird mit kaltem Alkohol abgewaschen und auf Fliesspapier über Schwefelsäure getrocknet. Das so gereinigte Benzoxylchlorid-Benzoëaldehyd bildet farblose, glänzende Krystalle, welche der Benzoësäure ähnlich sehen, aber nicht, wie diese, von kaltem Alkohol gelöst werden. Beim Erhitzen mit Wasser oder mit Alkohol wird es zerlegt, durch ersteres in Benzoësäure, Benzoëaldehyd und Salzsäure. Concentrirte

[1]) Völkel, Pogg. Annalen, Bd. 62, S. 444.
[2]) Compt. rend. des travaux de Chimie par Laurent et Gerhardt, 1850, S. 123.

Schwefelsäure fällt es gelb und entbindet daraus Salzsäure; auf nachherigen Zusatz von Wasser scheiden sich Benzoësäure und Benzoëaldehyd ab. — Vorsichtig erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung; wird es aber über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so zerfällt es in seine beiden Bestandtheile.

Benzoëjodaldehyd-Benzoëaldehyd: $2\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2J_2]\right) \cdot \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Das dem weiter unten beschriebenen Benzoë-Chloraldehyd entsprechende Benzoë-Jodaldehyd ist für sich noch nicht bekannt, aber von Geuther und Cartmell[1]) in Verbindung mit Benzoëaldehyd dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäuregas auf wasserfreies Benzoëaldehyd. Das Gas wird davon unter Erwärmung und Volumvergrösserung in beträchtlicher Menge absorbirt. Nach beendeter Operation hat man zwei dunkelbraune Flüssigkeitsschichten, deren obere aus wässeriger Jodwasserstoffsäure besteht, während die untere, die etwa $^5/_6$ vom Ganzen beträgt, die gebildete Jodverbindung des Benzoëaldehyds enthält. Letztere wird zur Reinigung in kleinen Portionen in Wasser gegossen und damit unter öfterer Erneuerung des Wassers so lange durchgeschüttelt, als dasselbe davon noch beträchtlich braun gefärbt wird. Darauf wird ihr durch Schütteln mit einer mässig concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron beigemengtes freies Benzoëaldehyd entzogen, wodurch zugleich die braune Farbe in eine hellgelbe übergeht. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser wird hernach das Salz wieder entfernt. Zuletzt schüttelt man mit recht kaltem Wasser, damit das Oel krystallinisch erstarrt. Die hellgelbe Krystallmasse wird dann bei einer 20° C. nicht erreichenden Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.

Die Bildung obiger Verbindung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



$$3\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\right) + 4\,HJ = 2\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2J_2]\right) \cdot \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + 4\,HO.$$

Sie schmilzt bei 28° C. und erstarrt nachher wieder bei 25° C. zu fast farblosen rhombischen Tafeln; beim raschen Abkühlen gruppiren sich die Krystalle zu langen Nadeln. Sie ist in geschmolzenem Zustande bräunlichgelb, wird aber bei längerem Stehen an der Luft dunkler. Stärker erhitzt, zerlegt sie sich nicht weit über 100° C. auf einmal in freies Jod und einen schwarzen harzartigen Körper. — Sie ist in Wasser unlöslich, und lässt sich damit unverändert überdestilliren. Alkohol und Aether lösen sie leicht. Ihr Geruch ist der der Kresse täuschend ähnlich; ihre Dämpfe reizen schon bei gewöhnlicher Temperatur die Augen zu Thränen; dieser Reiz steigert sich mit der Temperatur; die mit kochendem Wasser fortgeführten Dämpfe derselben üben eine furchtbare

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 112, S. 20.

Wirkung auf Augen und Nase, welche viel schmerzhafter und andauernder ist, als die des Acroleïns.

Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf: alkoholische Kalilauge zersetzt sie, besonders in der Wärme unter Bildung von viel Jodkalium und etwas benzoësaurem Kali in einen, beim nachherigen Zusatz von Wasser niederfallenden öligen Körper, welcher nicht Benzoëaldehyd ist (wohl Tolyloxydhydrat?). Wässeriges und alkoholisches Ammoniak scheinen es langsam in Benzoëaldehyd (Hydrobenzamid?) zu verwandeln. Beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht Jodsilber und der Geruch nach Benzoëaldehyd. — Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure machen Jod daraus frei.

Abkömmlinge des Benzoëaldehyds.

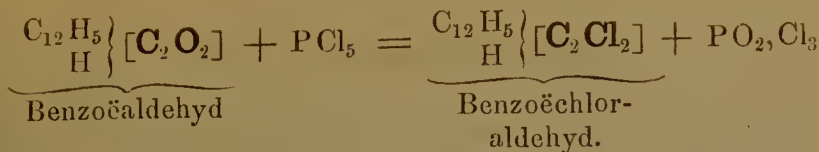
Als Abkömmlinge des Benzoëaldehyds sollen nicht nur diejenigen Derivate beschrieben werden, welche durch Austausch des Wasserstoffs gegen andere Elemente daraus hervorgehen, sondern auch diejenigen, welche statt der beiden Sauerstoffatome des Benzoëaldehyds, ebenso viele Atome Chlor und Schwefel enthalten, und endlich verschiedene andere vom Benzoëaldehyd abstammende Körper von theilweise noch unbekannter rationeller Zusammensetzung.

Benzoë-Chloraldehyd.

Chlorobenzol [1]). — Zusammensetzung: $C_{14}H_6Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]$. — Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, in der Kälte wenig, in der Wärme stark riechende und die Augen heftig reizende Flüssigkeit von 1,245 specif. Gewicht bei 16°C., siedet bei 206°C., hat 5,595 Dampfdichte, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich und wird nicht davon verändert. Auch gewöhnliche wässerige Kalilauge wirkt selbst beim Erwärmen nicht darauf ein.

Seine Darstellung geschieht am Besten auf folgende Weise. Man bringt in eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte eine gewogene Menge (5 Thle.) fünffach Chlorphosphor, und setzt in den Tubulus mittelst eines gut schliessenden Korks eine an beiden Seiten offene Glasröhre, deren oberes Ende durch ein mit Quetschhahn versehenes Kautschukrohr mit einem Gefäss von der Construction einer Mohr'schen Bürette verbunden wird. In letzteres bringt man knapp 2 Thle. reines Benzoëaldehyd, und lässt dasselbe durch Oeffnen des Quetschhahns in kleinen Portionen auf den Chlorphosphor fliessen. Beide wirken nach folgender Gleichung auf einander:

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 23, S. 329. — Wicke, Annalen der Chemie, Bd. 102, S. 358.



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzoëaldehyd}} + PCl_5 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]}_{\text{Benzoëchlor-aldehyd.}} + PO_2,Cl_3$$

Nachdem alles Benzoëaldehyd eingebracht ist, entfernt man die Bürettenvorrichtung, und setzt in den Tubulus der Retorte ein Thermometer ein. Bei fractionirter Destillation geht dann zunächst über 110° C. Phosphoroxychlorid und über 200° C. das Benzoë-Chloraldehyd über.

Obige Gewichtsmengen, nämlich 2 Thle. Benzoëaldehyd auf 5 Thle. fünffach Chlorphosphor, entsprechen nahezu 1 Atom des ersteren und $1\frac{1}{5}$ Atom des letzteren. Wollte man beide in äquivalenten Mengen anwenden, so würde, wie Wicke beobachtet hat, die Mischung schon bei 160° bis 170° C. verkohlen, und die Ausbeute an Benzoë-Chloraldehyd sehr gering ausfallen. Durch Anwendung von einem Ueberschuss an Chlorphosphor und zwar von ohngefähr $\frac{1}{5}$ mehr, als die Berechnung nach den Aequivalenten erheischt, wird die Verkohlung vollständig vermieden, und die Flüssigkeit destillirt bis auf den letzten Tropfen klar über.

Das bei dieser fractionirten Destillation zuletzt übergegangene Benzoë-Chloraldehyd enthält noch von dem überschüssig angewandten Chlorphosphor und auch leicht noch etwas Phosphoroxychlorid beigemengt. Es wird deshalb mit Wasser wiederholt tüchtig durchgeschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Es ist schon S. 174 bemerkt, dass das Benzoë-Chloraldehyd nicht die Constitution des scheinbar analog zusammengesetzten Oels des ölbildenden Gases, sondern die des isomeren Chloraldehyds hat, welches aus dem Essigsäure-Aldehyd auf dieselbe Weise entsteht, wie jenes aus dem Benzoëaldehyd.

Das Benzoë-Chloraldehyd wird nicht wie das Benzoësäure-Aldehyd durch Sauerstoff verändert, noch reducirt es aus wässeriger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd das Metall, noch auch geht es mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen ein; es besitzt also keine der Eigenschaften, wodurch die eigentlichen Aldehyde charakterisirt sind. — Durch Vermischen mit alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird schon in der Kälte Chlorsilber gefällt und Benzoëaldehyd regenerirt. Die nämliche Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge auf 100° C., oder auch beim Erhitzen mit concentrirter wässeriger Kalilauge wie mit Ammoniakflüssigkeit in einem zugeschmolzenen Rohr auf die gleiche Temperatur. Alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat verwandelt es in Benzoë-Schwefelaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2S_2]$ und Chlorkalium. — Mit Aethyloxyd-Natron verwandelt es sich in Benzoëaldehyd-Aethyloxyd (s. d. S. 177) und Chlornatrium; mit essigsaurem Silberoxyd in das S. 176 beschriebene essigsaure Benzoëaldehyd.

Benzoë-Schwefelaldehyd.

Sulfobenzol [1]). — Zusammensetzung: $C_{14}H_6S_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2S_2]$

Diese Verbindung entsteht neben Chlorkalium, durch Behandlung des zuvor beschriebenen Benzoë-Chloraldehyds mit alkoholischer Lösung von Kaliumsulfhydrat, welches lebhaft darauf einwirkt. Sie scheidet sich auf nachherigen Zusatz von Wasser als perlmutterglänzende weisse Substanz ab. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leicht löslich in kochendem Alkohol, und schiesst daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen an. Sie schmilzt bei 64° C., erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Bei stärkerer Hitze bräunt sie sich und siedet zuletzt unter partieller Zersetzung. Salpetersäure, selbst verdünnte, wirkt heftig darauf ein und oxydirt sie zu Schwefelsäure und einer in gelben Schuppen krystallisirenden, in Alkalien löslichen Substanz, wahrscheinlich Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure.

Ein den beiden vorigen Verbindungen correspondirendes Benzoë-Jodaldehyd ist für sich noch nicht bekannt, aber in Verbindung mit Benzoëaldehyd erhalten (s. d. S. 179).

Mit dem Benzoë-Schwefelaldehyd isomer, aber nicht identisch ist die nächst beschriebene Verbindung, welche unmittelbar aus dem Benzoëaldehyd durch Einwirkung von Schwefelammonium hervorgeht.

Sulfobenzoylwasserstoff.

Syn. Benzoylsulfhydrat, Schwefelpikramyl, Benzensulfür, Schwefelbenzoilol.

Zusammensetzung: $C_{14}H_6S_2$ oder $C_{28}H_{12}S_4$. — Es entsteht nach Laurent [2]), wenn man eine Lösung des Benzoëaldehyds in dem acht- bis zehnfachen Volumen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei Siedhitze langsam mit etwa 1 Volumen starkem Schwefelammonium versetzt. Schon nach einigen Minuten bildet sich ein weisser Niederschlag. Derselbe wird mit kochendem Alkohol ausgewaschen. Was ungelöst zurückbleibt, ist reiner Sulfobenzoylwasserstoff.

Es ist eine weisse pulverige Masse, die aus kleinen stärkemehlartigen Körnern besteht, ohne alle krystallinische Textur. Es ist geruchlos, ertheilt aber den Händen einen lange haftenden, knoblauchartigen Geruch. In Wasser und in Alkohol ist es unlöslich; von viel Aether wird es gelöst; mit weniger Aether, als zur Lösung nothwendig ist, verwandelt es sich in eine klare Flüssigkeit, aus welcher Alkohol die Verbin-

---

[1]) Cahours, a. a. O.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 1, S. 292. Auch in den Annalen der Chemie, Bd. 38, S. 320.

dung als mehlartiges Pulver wieder fällt. — Zwischen 90° und 95° C. wird es weich. Beim Erkalten wird es fest, bleibt aber durchsichtig. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich erst rothgelb, später, und rascher noch bei der trocknen Destillation, zerlegt es sich in Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und zwei feste Körper, das Stilben und Schwefelessal, die hernach besprochen werden sollen.

Brom zersetzt es unter Bildung von Bromwasserstoff und eines öligen, nicht untersuchten Körpers. — Kochende Salzsäure bewirkt eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoff. — Schwefelsäure löst es in der Wärme mit schön carminrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, unter Abscheidung eines gelben flockigen Niederschlags. — Salpetersäure oxydirt es schon in gelinder Wärme und erzeugt daraus Schwefelsäure, Benzoëaldehyd oder Benzoësäure. — Alkoholische Kalilauge bewirkt eine langsame Zersetzung, Wasser scheidet hernach ein Oel ab, vielleicht Benzoëaldehyd; Säuren entbinden aus der alkoholischen Flüssigkeit Schwefelwasserstoff.

Aus diesen Daten lässt sich durchaus kein Schluss ziehen auf die chemische Constitution des mit dem zuvor beschriebenen Benzoë-Schwefelaldehyd isomeren Sulfobenzoylwasserstoffs. Wahrscheinlich ist es mit jenem polymer, und besitzt ein noch einmal so hohes Atomgewicht. — Wie das Benzoëaldehyd durch Berührung mit Cyankalium sich in das polymere Benzoïn verwandelt, so bewirkt vielleicht auch das Schwefelammonium im ersten Stadium der Einwirkung eine gleiche Verwandlung in Benzoïn, welches dann mit dem Schwefelwasserstoff des Schwefelammoniums sofort Wasser und Sulfobenzoylwasserstoff erzeugt. Ob durch Behandlung des Benzoïns mit Schwefelammonium wirklich Sulfobenzoylwasserstoff entsteht, ist nicht bekannt.

Es mögen hier noch die wenig bekannten festen Producte kurz besprochen werden, welche neben Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch trockene Destillation aus dem Sulfobenzoylwasserstoff hervorgehen. Sie sind von Laurent[1]) beschrieben. Ueber ihre chemische Constitution ist zur Zeit Nichts zu sagen. Ueberhaupt bedürfen alle diese Verbindungen einer wiederholten gründlichen Untersuchung.

Wird Sulfobenzoylwasserstoff in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es, giebt dann Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff aus, und bei verstärktem Feuer geht erst Stilben über, welches in Blättchen krystallisirt; später folgt das Schwefelessal. Man trennt beide durch kochenden Alkohol, welcher das Stilben löst, das Schwefelessal aber ungelöst zurücklässt.

Das Stilben: $C_{14}H_6$ oder $C_{28}H_{12}$ krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen, dem Naphtalin ähnlich. Es ist geruchlos, ziemlich leicht in heissem

---

[1]) Revue scientifique, Bd. 16, S. 373 ff. und Bd. 18, S. 197. Auch im Journ. für prakt. Chemie, Bd. 35, S. 418 und 444.

Alkohol, leicht in Aether löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt über 100° C.; siedet bei 290° C., ohne sich zu zersetzen. Sein Dampf wiegt 8,4.

Durch concentrirte Chromsäure wird es zu Benzoëaldehyd oxydirt. Salpetersäure, kurze Zeit damit gekocht, verwandelt es in Nitrostilben: $C_{28}H_{11}NO_4$, eine gelbe harzartige Substanz, der sich bei längerem Kochen Dinitrostilben beimischt. Bei $^1/_4$stündigem Kochen enthält die das gelbe Harz bedeckende Flüssigkeit eine Säure aufgelöst, die Nitrostilbinsäure: $2HO . C_{28}(H_9, NO_4)O_8$ (?), die sich auf Zusatz von Wasser als leichtes gelbes Krystallpulver abscheidet, von Alkalien gelöst, durch verdünnte Säuren wieder gefällt wird. Dieselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, sublimirt bei höherer Temperatur in Blättchen.

Geschmolzenes Stilben vereinigt sich mit Chlorgas zu zwei isomeren krystallinischen Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_{28}H_{12}Cl_2$. Die eine derselben ist in Aether schwer löslich und in siedendem Alkohol fast unlöslich, die andere in Aether leicht löslich und in Alkohol ziemlich leicht löslich. Durch alkoholische Kalilauge werden beide unter Entziehung der Elemente von Chlorwasserstoff in ebenfalls zwei isomere Chlorverbindungen von der Zusammensetzung: $C_{28}H_{11}Cl$ verwandelt. Diese letzteren nehmen beide beim Uebergiessen mit Brom unmittelbar zwei Atome davon auf. Das Stilben verhält sich demnach gegen Chlor ähnlich dem Aethylen und Naphtalin. — Bei längerer Einwirkung von Chlor entweicht Salzsäure, und die Verbindung $C_{28}H_{11}Cl_3$ entsteht.

Brom erzeugt mit Stilben ein weisses, in Aether unlösliches Pulver von der Zusammensetzung: $C_{28}H_{12}Br_2$.

Das Stilben wird von rauchender Schwefelsäure gelöst, unter Bildung einer schwefelhaltigen Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz liefert.

Schwefelessal: $C_{26}H_9S$ (?) geht bei der Destillation des Sulfobenzoylwasserstoffs hauptsächlich zuletzt über, und setzt sich grösstentheils im Retortenhalse krystallinisch ab. Durch heissen Alkohol oder Aether, in welchen Flüssigkeiten es fast unlöslich ist, lässt es sich leicht von beigemengtem Stilben trennen. Sein bestes Lösungsmittel ist heisses Steinöl, woraus es beim Erkalten in seideartigen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 178° C., erstarrt nachher oft erst bei gewöhnlicher Temperatur wieder, ohne krystallinische Textur anzunehmen. Durch Kalium wird es unter Bildung von Schwefelkalium zerlegt. Alkoholische Kalilauge wirkt selbst bei Siedhitze nicht verändernd darauf ein. — Kochende Salpetersäure greift es langsam an, und erzeugt damit allmälig Dinitroschwefelessal: $C_{26}H_7(NO_4)_2S$. — Brom wirkt heftig darauf ein, und bildet damit zweifach gebromtes Schwefelessal, eine feste Substanz, die in Alkohol, Aether und Steinöl unlöslich ist.

Sulfazobenzoylwasserstoff.

Syn. Sulfazopikramyl, Benzensulfazotür.[1])

Zusammensetzung: $C_{42} H_{19} N S_4$. Diese stickstoffhaltige Substanz von gänzlich unbekannter rationeller Zusammensetzung bildet sich zugleich mit dem Sulfobenzoylwasserstoff bei Behandlung der alkoholischen Lösung des Benzoëaldehyds mit Schwefelammonium. Sie ist in der Lösung enthalten, welche man beim Auskochen des rohen Sulfobenzoylwassersstoffs (s. d.) mit Alkohol erhält und setzt sich daraus beim freiwilligen Verdunsten in kleinen krystallinischen Blättchen ab.

Man erhält es in grösserer Menge, wenn man eine Auflösung von Benzoëaldehyd in dem fünffachen Volumen Aether mit 1 Volumen Schwefelammonium vermischt, und die Mischung 3 — 4 Wochen ruhig stehen lässt. Es scheidet sich dann als krystallinische Kruste ab, und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Das Sulfazobenzoylwasserstoff setzt sich aus der ätherischen Lösung in grossen deutlichen durchsichtigen Krystallen ab, die zuweilen rectanguläre oder sechsseitige Prismen sind, zuweilen dem perlmutterglänzenden, blättrigen Stilbit gleichen. Es ertheilt den Fingern denselben knoblauchartigen Geruch wie der Sulfobenzoylwasserstoff, wird von Alkohol in sehr grosser Menge aufgenommen, ist aber erst in 20 bis 30 Thln. Aether löslich, schmilzt bei 125° C., wird beim Erkalten durchsichtig, gummiartig. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich bläulich, hernach rothgelb und giebt dann Ammoniak aus.

Durch anhaltendes Kochen mit Alkohol wird es langsam zersetzt unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff. — Brom erzeugt damit Bromammonium und eine in Aether lösliche krystallisirbare Substanz. — Von Salpetersäure wird es bei gelindem Erwärmen zersetzt unter Bildung von Benzoësäure und einem Oel, wahrscheinlich Benzoëaldehyd. — Alkoholische Kalilauge bildet damit Schwefelkalium, Ammoniak und ein in Wasser unlösliches Oel.

Bei der trockenen Destillation liefert das Sulfazobenzoylwasserstoff dieselben Producte wie das Sulfobenzoylwasserstoff, nämlich Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Stilben und Schwefelessal, ausserdem aber noch eine stickstoffhaltige krystallinische Substanz von der Zusammensetzung: $C_{42} H_{15} N O_4$, welche Laurent Pikryl genannt hat. Behandelt man das Destillat mit Aether, so bleibt das Schwefelessal fast ganz ungelöst, und beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt zuerst das Stilben aus. Wird die davon abgegossene Mutterlauge weiter eingedampft, so erhält man Krystallkörner von Pikryl mit öligen Substanzen gemengt. Durch Schütteln mit kaltem Aether, Abgiessen der Lösung und drei- bis viermaliges Umkrystallisiren der zurückbleibenden

[1]) Laurent, a. a. O.

Krystallmasse aus Alkohol und Aether erhält man das Pikryl in farb- und geruchlosen octaëdrischen Krystallen. Es ist schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, schmelzbar und wird dann beim Erkalten gummiartig durchsichtig. Siedende alkoholische Kalilauge lässt es unverändert. Chlorgas wirkt in der Wärme darauf ein, und substituirt darin ein und zwei Atome Wasserstoff. — Aehnlich verhält sich Brom. Salpetersäure verwandelt es erst in eine gelbe harzartige Masse, und löst es hernach; beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich gelbes krystallinisches Trinitropikryl aus. Dasselbe ist in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Beim Erhitzen entflammt es.

Benzoïn.

Zusammensetzung: $C_{28} H_{12} O_4$. — Das Benzoïn [1]) enthält seine Bestandtheile in demselben Atomverhältniss wie das Benzoëaldehyd, hat aber ein doppelt so hohes Atomgewicht. Es geht aus letzterem unmittelbar durch eine Umlagerung der näheren Bestandtheile hervor, welche, wie schon S. 168 bemerkt, durch die blosse Berührung mit löslichen Cyanmetallen bewirkt wird. Gewöhnlich wendet man dazu Cyankalium an: da aber das rohe Bittermandelöl schon Blausäure enthält, so genügt es in den meisten Fällen, dasselbe einfach mit Kalilauge zu schütteln.

Zinin schlägt vor, das käufliche Bittermandelöl mit dem gleichen Volumen einer gesättigten alkoholischen Kalilauge zu schütteln, wobei meist nach wenigen Minuten die Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle von Benzoïn werden abgepresst und die Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Da übrigens nicht jedes Bittermandelöl gleich viel und gleich reines Benzoïn liefert (was vom Alter und dem Blausäuregehalt desselben abhängt), so ist es am Zweckmässigsten, aus jenem auf die S. 164 angegebene Methode zunächst reines Benzoëaldehyd darzustellen, und dieses dann mit einer weingeistigen Lösung von Cyankalium zu schütteln, wobei es ebenfalls krystallinisch erstarrt.

Das durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Benzoïn ist ein schneeweisses, geruch- und geschmackloses krystallinisches Pulver: bei langsamer Krystallisation erhält man es in durchsichtigen, stark glänzenden sechsseitigen Säulen, zuweilen mit je drei Rhomboëderflächen. Es schmilzt bei 120° C. zu einer farblosen, grossblättrig-strahlig wieder erstarrenden Flüssigkeit. Es geräth bei starkem Erhitzen ins Sieden und sublimirt unzersetzt. — Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser nur wenig löslich. Das Gelöste krystallisirt beim Erkalten in

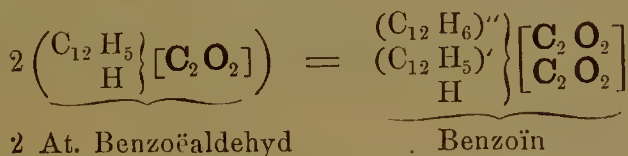
---

[1]) Robiquet und Boutron-Charlard, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 44. S. 352. — Wöhler u. Liebig, Annalen der Chemie, Bd. 3. S. 276. — Zinin, daselbst, Bd. 34, S. 186 u. Bd. 104, S. 116.

farblosen kleinen Nadeln aus. Von kochendem Alkohol wird es in ziemlich beträchtlicher Menge, von kaltem viel weniger aufgenommen.

Obgleich zur Zeit noch nicht Thatsachen genug vorliegen, um über die chemische Constitution des Benzoïns eine Ansicht fest zu begründen, so wage ich doch jetzt schon darüber eine Hypothese auszusprechen, welche, wenn sie auch künftig sich als nicht durchaus richtig erweisen sollte, für den Augenblick wenigstens uns in den Stand setzt, die verschiedenen Zersetzungserscheinungen, welche beim Benzoïn beobachtet sind, zu interpretiren und von einem bestimmten Gesichtspunkte aus zu beurtheilen.

Ich hege nämlich die Vermuthung, dass das Benzoïn noch eine dem Benzoëaldehyd bis zu einem gewissen Grade ähnliche Zusammensetzung hat, und dass es in ganz ähnlicher Weise von je zwei Atomen Kohlensäure derivirt, wie wir das Benzoëaldehyd auf die Zusammensetzung von einem Atom Kohlensäure zurückführen.



$$2\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\right) = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)''\\(C_{12}H_5)'\\H\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}$$

2 At. Benzoëaldehyd . Benzoïn

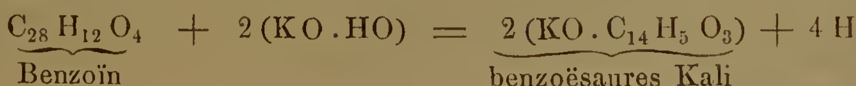
Wie vorstehende Formeln symbolisch aussprechen, würde jener Auffassung gemäss die Umwandlung des Benzoëaldehyds in Benzoïn einfach darin bestehen, dass die beiden einatomigen Atomgruppen $C_{12}H_5$ und H sich zu dem zweiatomigen Radical: $(C_{12}H_6)''$ vereinigen, welches, mit C_2O_2 verbunden, mit einem andern unverändert gebliebenen Atom Benzoëaldehyd sofort zusammentritt. Das Benzoïn enthält demnach gerade so wie das Benzoëaldehyd und die Aldehyde überhaupt noch ein selbstständiges Wasserstoffatom, von dem wir weiter unten sehen werden, dass es sich nicht nur durch andere zusammengesetzte Radicale substituiren, sondern auch leicht durch ein Atom Sauerstoff austauschen lässt, wodurch dann die Benzilsäure entsteht, welche dem Benzoïn gegenüber dasselbe ist, was die Benzoësäure dem Benzoëaldehyd.

Ueber das chemische Verhalten des Benzoïns ist Folgendes bekannt. Es wird durch kochende wässerige Kalilauge nicht verändert. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht unter Wasserstoffgasentwickelung benzilsaures Kali.



$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{28}H_{11}O_5}_{\text{benzilsaures Kali}} + 2H$$

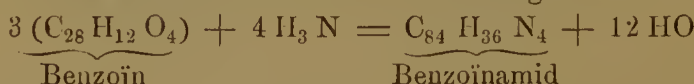
Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es unter Wasserstoffgasentwickelung in benzoësaures Kali.



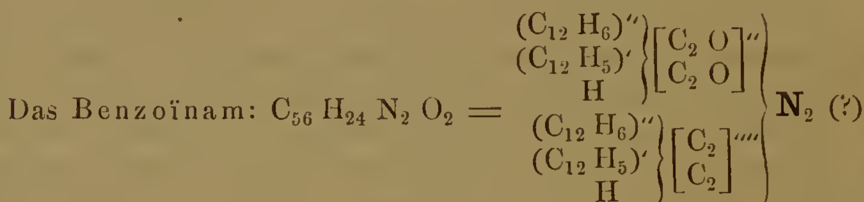
$$\underbrace{C_{28}H_{12}O_4}_{\text{Benzoïn}} + 2(KO.HO) = \underbrace{2(KO.C_{14}H_5O_3)}_{\text{benzoësaures Kali}} + 4H$$

Mit Ammoniak verbindet es sich unter Ausgabe von Wasser, und erzeugt damit Benzoïnamid, Benzoïnam und verschiedene andere nicht genau gekannte Körper.

Das Benzoïnamid: $C_{84}H_{36}N_4 = \left(\left. \begin{matrix} (C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_5)' \\ H \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2 \\ C_2 \end{matrix} \right] \right)_3^{''''} \mathbf{N}_4$ (?) entsteht nach Laurent [1]), wenn man ein Gemenge von Benzoïn und wässerigem Ammoniak sich überlässt, dann abfiltrirt, aus dem Rückstand das noch unveränderte Benzoïn mit kochendem Alkohol auszieht, und das Ungelöste in einer grossen Menge kochendem Aether löst. Beim Erkalten und Verdunsten desselben scheidet sich das Benzoïnamid als ein weisses, geruch- und geschmackloses, krystallinisches Pulver aus. Es ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol und in Aether. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt nachher wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Es lässt sich unzersetzt verflüchtigen. — Das Benzoïnamid steht bezüglich seiner Zusammensetzung zu dem Benzoïn genau in derselben Beziehung, wie das Hydrobenzamid zum Benzoëaldehyd. Es ist polymer mit dem Hydrobenzamid. Bei seiner Bildung vereinigen sich 3 At. Benzoïn und 4 At. Ammoniak unter Ausgabe von 12 At. Wasser.



$$\underbrace{3\,(C_{28}H_{12}O_4)}_{\text{Benzoïn}} + 4\,H_3N = \underbrace{C_{84}H_{36}N_4}_{\text{Benzoïnamid}} + 12\,HO$$



Das Benzoïnam: $C_{56}H_{24}N_2O_2 = \left. \begin{matrix} \left. \begin{matrix} (C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_5)' \\ H \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2\,O \\ C_2\,O \end{matrix} \right]'' \\ \left. \begin{matrix} (C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_5)' \\ H \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2 \\ C_2 \end{matrix} \right]'''' \end{matrix} \right\} \mathbf{N}_2$ (?)

bildet sich nach Laurent [2]) nebst verschiedenen andern Producten, wenn man ein Gemenge von Alkohol, Ammoniak und Benzoïn in einem verschlossenen Gefässe einige Monate sich überlässt, dann die durch Filtration von dem Flüssigen getrennte feste Substanz mit Alkohol auskocht, das Ungelöste mit salzsäurehaltigem Weingeist behandelt, und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Das Benzoïnam fällt dann als weisses krystallinisches Pulver nieder. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Aether und Steinöl. Salzsäurehaltiger Alkohol löst es leicht, durch Wasser wird es daraus nur theilweise, vollständig aber durch Ammoniak gefällt. Es ist schmelzbar, und erstarrt beim Erkalten zum Theil wieder krystallinisch. Kali scheint ohne Einwirkung darauf zu sein. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlicher Farbe, Wasser schlägt aus der Lösung orangegelbe Flocken nieder.

Die Bildung des Benzoïnams geschieht durch Vereinigung von 2 At. Benzoïn und 2 At. Ammoniak unter Ausgabe von 6 At. Wasser. Man kann es als ein Diamid betrachten, welches, wie obige Formel ausspricht, 2 At. Stickstoff mit einem zweiatomigen und einem vieratomigen Radical verbunden enthält.

---

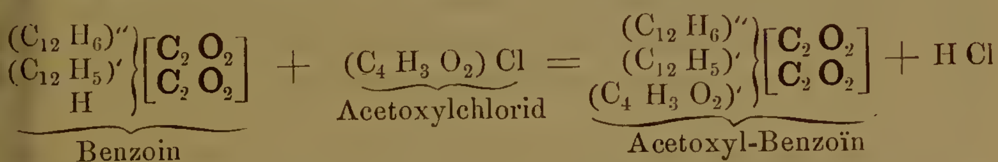
1) Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 66, S. 189.

2) Compt. rend. des travaux de Chimie par Laurent et Gerhardt 1845, S. 37.

Fünffach Chlorphosphor wirkt heftig auf Benzoïn ein, unter Bildung von Phosphoroxychlorid und verschiedenen, noch nicht von einander getrennten Verbindungen. — Concentrirte Schwefelsäure löst es unter violetter Färbung; beim Erhitzen schwärzt sich die Lösung.

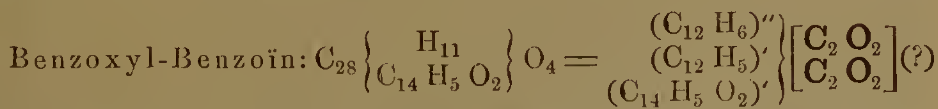
Leitet man Chlorgas über geschmolzenes Benzoïn, so werden letzterem unter Bildung von Salzsäuregas zwei Wasserstoffatome ohne Substitution entzogen und das Benzoïn geht in Benzil über. Dieselbe Zersetzung bewirkt concentrirte farblose Salpetersäure bei gelindem Erwärmen, unter starker Entwickelung von salpetriger Säure. — Auch Brom greift das Benzoïn unter Bildung von Bromwasserstoffsäure an. Doch sind die sonstigen Zersetzungsproducte nicht genauer untersucht.

Die Chloride der sauerstoffhaltigen Säureradicale, z. B. das Acetoxylchlorid und Benzoxylchlorid, wirken in der Weise auf das Benzoïn ein, dass das Chloratom mit einem Atom Wasserstoff des letzteren Salzsäure erzeugt, und dass dann das Säureradical die Stelle des eliminirten Wasserstoffs einnimmt, nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)''\\(C_{12}H_5)'\\H\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]}_{\text{Benzoin}} + \underbrace{(C_4H_3O_2)Cl}_{\text{Acetoxylchlorid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)''\\(C_{12}H_5)'\\(C_4H_3O_2)'\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]}_{\text{Acetoxyl-Benzoïn}} + HCl$$

Das Acetoxyl-Benzoïn: $C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$ erhält man nach Zinin durch Uebergiessen von 4 Thln. Benzoïn mit 3 Thln. Acetoxylchlorid und Erhitzen auf 40° bis höchstens 50° C., wobei sich das Benzoïn unter Entwickelung von Salzsäuregas auflöst. Die Lösung wird hernach im Wasserbade auf 100° C. erhitzt, bis Nichts mehr entweicht; aus der beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrten Masse zieht Aether die gebildete Verbindung aus, die beim Verdunsten desselben in grossen rhombischen Prismen und sechsseitigen Tafeln anschiesst. Sie ist auch in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt unter 100° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten dick wird, lange zähe bleibt, dann zu einer gummiartigen Masse erstarrt und nur langsam wieder krystallinische Textur annimmt. — Wässerige Kalilauge, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verändern es nicht; alkoholische Kalilauge bewirkt eine Zersetzung in essigsaures und benzilsaures Kali.



Benzoxyl-Benzoïn: $C_{28}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)''\\(C_{12}H_5)'\\(C_{14}H_5O_2)'\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]$ (?)

Benzoxylchlorid und Benzoïn wirken erst bei 70° C. unter Schmelzen des Benzoïns und Entwickelung von Chlorwasserstoff auf einander ein. Wenn bei fortgesetzten Erwärmen alles Benzoïn zersetzt ist, und bei einer dem Siedepunkt des Chlorbenzoyls nahen Temperatur kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, so hat man eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, welche bei Anwendung von nicht zu viel Chlor-

benzoyl während des Erkaltens fast vollständig erstarrt. Man giesst die Flüssigkeit, ehe sie fest wird, in kalten 75grädigen Alkohol und schüttelt damit tüchtig durch. Das freie Chlorbenzoyl wird hierdurch zerstört, und die gebildete neue Verbindung als krystallinisches Pulver abgeschieden. Sie wird auf einem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus kochendem 80procentigem Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Aus ersterem setzt sie sich beim Erkalten fast vollständig in farblosen dünnen, dem Benzoïn ähnlichen Nadeln ab; aus ätherischer Lösung krystallisirt sie beim langsamen Verdunsten in grossen glänzenden rhombischen Prismen. Sie ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig, sehr leicht in Aether löslich. Von kochendem 80grädigem Alkohol bedarf sie die 6fache Menge zur Lösung. — Sie schmilzt bei 125° C. zu einem farblosen Liquidum, welches sich beim Erkalten ähnlich verhält, wie die vorige Verbindung.

Das Benzoxyl-Benzoïn ist leicht löslich in Benzoxylchlorid, von dem es aber selbst bei 150° C. nicht weiter verändert wird. Wässerige Kalilauge, Salzsäure, Schwefelsäure und Chlor sind ohne Einwirkung auf dasselbe. Heisse alkoholische Kalilauge löst es erst mit violetter Farbe, und erzeugt damit hernach beim Kochen benzoësaures und benzilsaures Kali.

Das Benzoxyl-Benzoïn löst sich in dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht farbloser oder gelb gefärbter Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. ohne Wärmeentwickelung und fast ohne alle Bildung rother Dämpfe zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die hernach in kaltes Wasser gegossen, eine harzartige, in der Kälte harte, in heissem Wasser leicht schmelzbare Substanz absetzt. Durch Behandlung dieses mit Wasser sorgfältig gewaschenen Harzes mit kaltem Aether wird einer seiner Gemengtheile leicht gelöst, der andere Gemengtheil aber bleibt als krystallinisches Pulver zurück. Letzteres beträgt dem Gewicht nach etwa die Hälfte vom angewandten Benzoxyl-Benzoïn. Es ist Nitrobenzoxylbenzoïn: $C_{42}H_{15}(NO_4)O_6$. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in der 12fachen Menge kochenden Alkohols und setzt sich daraus beim Erkalten in weissen glänzenden Schuppen, die aus treppenförmig zusammengewachsenen rhombischen Tafeln bestehen, fast vollständig wieder ab. Es schmilzt bei etwa 137° C. Durch kochende Salpetersäure wird es weiter verändert, und daraus eine neue in Aether ziemlich lösliche Verbindung erzeugt. — Ueber sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge ist Nichts ermittelt, und es ist deshalb noch ungewiss, ob die Nitrirung in dem Benzoxylradical oder in der Benzoïngruppe stattgefunden hat. Im ersteren Falle würde sich die Verbindung mit alkoholischer Kalilauge voraussichtlich in nitrobenzoësaures und benzilsaures Kali, im anderen Falle in benzoësaures und nitrobenzilsaures Kali zerlegen.

Benzil.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_4)''\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}$ (?). Das Benzil[1]) unterscheidet sich vom Benzoïn durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff, und wird daraus auch unmittelbar durch Wasserstoffentziehung dargestellt. — Es ist polymer mit dem sauerstoffhaltigen Benzoësäureradical.

Man erhält das Benzil, wenn man über schmelzendes Benzoïn so lange trocknes Chlorgas leitet, als dieses daraus noch Salzsäuregas erzeugt. Noch leichter gelingt seine Darstellung nach Zinin durch gelindes Erwärmen des Benzoïns mit etwa dem doppelten Gewicht concentrirter farbloser Salpetersäure. Es schmilzt unter starker Entwickelung von salpetriger Säure, und erhebt sich als gelbes Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Sobald dasselbe vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, hört die Gasentwickelung auf, und die Operation ist beendet. Dieses Oel ist Benzil. Es erstarrt beim Erkalten, und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt.

Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und schiesst beim freiwilligen Verdunsten, besonders schön aus der ätherischen Lösung, in langen gelblichen, durchsichtigen sechsseitigen Säulen an. Es schmilzt leicht, und erstarrt hernach zwischen 90 und 92° C. wieder zu einer faserigen Masse. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt es unverändert. Es brennt mit rother russender Flamme.

Das Benzil verträgt Kochen mit Salpetersäure ohne verändert zu werden, auch kochende wässerige Kalilauge wirkt nicht darauf ein, noch wird es von den Chloriden der sauerstoffhaltigen Säureradicale angegriffen. — Alkoholische Kalilauge löst es mit violetter Farbe, die beim Kochen verschwindet. Es verwandelt sich dabei unter Aufnahme der Elemente von Wasser in benzilsaures Kali. Dieselbe Zersetzung bewirkt schmelzendes Kalihydrat.

Löst man Benzil in siedendem Alkohol, und vermischt man die Lösung mit einer dem Gewicht des angewandten Benzils ungefähr gleichen Gewichtsmenge fast wasserfreier Blausäure, so scheidet sich beim Stehen der Lösung eine Verbindung des Benzils mit Blausäure, das

Cyanwasserstoff-Benzil: $C_{28}H_{10}O_4, 2HCy$ in grossen, schönen blendend weissen, glasglänzenden rhombischen Tafeln ab. Es wird durch Kochen mit Wasser, auch mit concentrirter Salzsäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak oder mit Salpetersäure wird Benzil abgeschieden. Es schmilzt in der Wärme, zersetzt sich aber da-

---

[1]) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 59, S. 402. Auch in den Annalen der Chemie, Bd. 17, S. 91. — Liebig, Annalen der Chemie, Bd. 25, S. 25. — Zinin, daselbst Bd. 34, S. 188.

bei mit Hinterlassung von Benzil. In seiner alkoholischen Lösung erzeugt salpetersaures Silberoxyd, ebenfalls in Alkohol gelöst, einen Niederschlag von Cyansilber, und aus der Lösung krystallisirt Benzil aus. — Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd wird Quecksilber reducirt, und die Flüssigkeit riecht nach Benzoëäther.

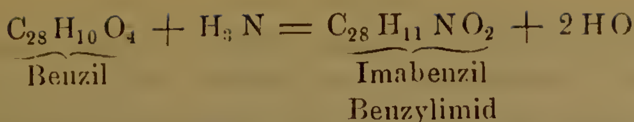
Ammoniak vereinigt sich mit Benzil unter Ausscheidung von Wasser, wobei verschiedene Verbindungen entstehen (Laurent). Leitet man in eine warme alkoholische Lösung von Benzil trockenes Ammoniakgas, so entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag, der sich beim Stehen mit kleinen Krystallnadeln bedeckt. Wird nach 24 Stunden das Ganze zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt, so bleibt auf dem Filter das in Alkohol wenig lösliche

Imabenzil: $C_{28}H_{11}NO_2$, welches nach dem Auswaschen mit Aether ein weisses geruchloses Pulver darstellt. Es ist in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol und Aether nur wenig löslich. Was sich in einer kochenden Mischung von Alkohol und Aether gelöst hat, scheidet sich beim Erkalten in mikroskopischen rhombischen Säulen aus. Es schmilzt bei 140° C., bleibt nach dem Erkalten lange weich und klebrig, und gesteht zuletzt, ohne zu krystallisiren. Es scheint beim Schmelzen eine Zersetzung zu erleiden, da hernach ein Theil der geschmolzenen Substanz leicht von Aether gelöst wird. — Es wird durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol nicht verändert. Bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure wird es unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung eines gelben, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oels zersetzt. — In kochender alkoholischer Kalilauge löst es sich leicht; Wasser fällt aus dieser Lösung nicht wieder Imabenzil, sondern das isomere Benilimid. — Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen leicht auf und verwandelt es in Benzilam.

Benzilimid: $C_{28}H_{11}NO_2$, dem Imabenzil isomer, entsteht mit diesem beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Benzillösung. Wird nach 24 Stunden der entstandene Niederschlag mit der Flüssigkeit gekocht, so geht das Benzilimid in Lösung, und scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit in weissen seideglänzenden, äusserst feinen Nadeln aus, gemengt mit einigen dicken Krystallen von Benzilam. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt. — Aus dem Imabenzil erhält man es leicht durch Auflösen in alkoholischer Kalilösung und Fällen mit Wasser.

Das Benzilimid ist in Alkohol und Aether mässig leicht löslich, aber löslicher als das Imabenzil, schmilzt bei 130° C., erstarrt nachher langsam wieder zu einer amorphen Masse. Es lässt sich scheinbar unzersetzt destilliren; doch löst sich das Destillat leicht in Aether und krystallisirt beim Verdunsten desselben in Nadeln. — Gegen Salpetersäure und Schwefelsäure verhält es sich wie das Imabenzil.

Die Entstehung des Imabenzils und des isomeren Benzilimids geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{28}H_{10}O_4}_{\text{Benzil}} + H_3N = \underbrace{C_{28}H_{11}NO_2}_{\substack{\text{Imabenzil}\\ \text{Benzylimid}}} + 2HO$$

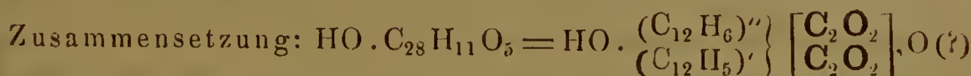
Ueber die Constitution dieser beiden stickstoffhaltigen Derivate des Benzils und den Grund der Isomerie lässt sich zur Zeit nichts sagen.

Benzilam: $C_{28}H_9N$, ist unter den festen Producten der Einwirkung des Ammoniaks auf alkoholische Benzillösung, die in Alkohol und Aether am Leichtesten lösliche Verbindung, und kann durch mehrmaliges Krystallisiren von dem Imabenzil und Benzilimid getrennt, resp. gereinigt werden. Da, wie zuvor bemerkt, beide, das Imabenzil und das Benzilimid durch Schwefelsäure in Benzilam verwandelt werden, so gewinnt man dieses am Zweckmässigsten dadurch rein, dass man die durch Einwirkung von Ammoniak auf alkoholische Benzillösung erhaltene feste Masse abfiltrirt, trocknet und in gelinde erwärmter Schwefelsäure auflöst. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann das Benzilam als ein Oel aus, welches fast sogleich erstarrt. Es wird mit Wasser, dann mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol krystallisirt. Es ist sehr leicht in Alkohol und in Aether löslich und schiesst ausersterem in grossen, oft gegen 2 Zoll langen, aus Aether in kurzen, aber dicken rhombischen Säulen an.

Es schmilzt bei 105° C., und erstarrt sehr langsam wieder zu einer amorphen Masse. Es lässt sich unverändert destilliren. Von Schwefelsäure wird es leicht gelöst, und durch Wasser wieder gefällt. — Alkoholische Kalilauge verändert es auch beim Kochen nicht. Salpetersäure verwandelt es in ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel.

Unter dem Namen Azobenzil hat Zinin noch eine, in weissen glänzenden Nadeln krystallisirende, in Wasser und den Alkalien unlösliche, in Alkohol lösliche Verbindung von der angeblichen Zusammensetzung: $C_{42}H_{15}NO_2$ beschrieben, welche er beim Vermischen einer nicht zu concentrirten alkoholischen Benzillösung mit wässerigem Ammoniak als körnig weissen Niederschlag erhielt. Jene Zusammensetzung lässt sich nicht auf einfache Weise aus der des Benzils herleiten.

Benzilsäure.



Zusammensetzung: $HO.C_{28}H_{11}O_5 = HO.\left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_5)'\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2 \\ C_2O_2\end{matrix}\right],O\ (?)$

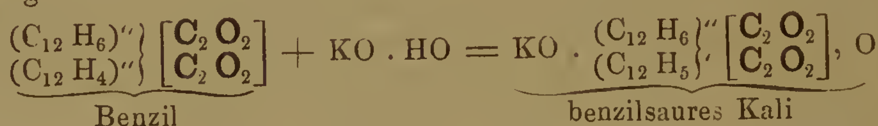
— Es ist schon S. 187 bemerkt, dass das Benzoïn sich in heisser alkoholischer Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung auflöst und benzilsaures Kali erzeugt. Am Besten stellt man die Benzilsäure [1]) so dar, dass man Benzil in eine ziemlich concentrirte siedend heisse alkoholische Kalilösung ein-

[1]) Liebig, Annalen der Chemie, Bd. 25, S. 25. — Zinin, daselbst Bd. 31, S. 329.

trägt, so lange noch die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt und eine Probe derselben, nachdem die anfangs violette Farbe durch Kochen verschwunden ist, sich mit Wasser klar mischt. Man dampft dann die alkoholische Lösung im Wasserbade zur Trockne ein, setzt die zerriebene trockene Masse einer Atmosphäre von Kohlensäure aus, um das Kali in kohlensaures Kali zu verwandeln, und zieht sie mit heissem Alkohol aus, wovon das benzilsaure Kali aufgenommen wird. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässerige Salzlösung mit Thierkohle behandelt, bis das Filtrat farblos oder nur noch schwach gelblich ist, die Kohle mit kochendem Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit bis zur Krystallisation abgedampft.

Diese concentrirte Lösung von benzilsaurem Kali trägt man in stark verdünnte zum Kochen erhitzte Salzsäure ein, so lange die bei jedem Zugiessen sich bildende Trübung vollkommen wieder verschwindet. Beim langsamen Erkalten wird die noch überschüssige Salzsäure enthaltende saure Flüssigkeit trübe und füllt sich alsbald mit langen durchsichtigen glänzenden Nadeln von Benzilsäure. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder aus Alkohol gereinigt.

Jene Bildung der Benzilsäure vollzieht sich nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_4)''\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix}C_2O_2 \\ C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{Benzil}} + KO \,.\, HO = \underbrace{KO \,.\, \left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_5)'\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix}C_2O_2 \\ C_2O_2\end{bmatrix}, O}_{\text{benzilsaures Kali}}$$

Die Benzilsäure krystallisirt in harten, glänzenden, durchsichtigen Prismen, ist geruchlos, hat einen säuerlich bittern, metallischen Geschmack. Sie ist schwer löslich in kaltem, löslicher in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Auch von heisser Salpetersäure wird sie aufgenommen, durch Wasser unverändert wieder daraus gefällt. — Sie schmilzt bei 120° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen roth wird, dabei einen eigenthümlichen Geruch verbreitet, und unter Zersetzung, mit Hinterlassung einer glänzenden Kohle, violettrothe Dämpfe entwickelt, die sich zu einer carminrothen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen und denselben roth färbenden, brennend schmeckenden öligen Flüssigkeit verdichtet, welche sich unzersetzt destilliren lässt. Diese rothe Flüssigkeit verliert ihre Farbe bei Behandlung mit Kali, Ammoniak und Salpetersäure, aber nicht durch Salzsäure und Schwefelsäure. Sie verdient eine genauere Untersuchung.

Die Benzilsäure wird durch Schwefelsäure schön tief carminroth gefärbt und ist dadurch in kleinen Mengen leicht zu entdecken. Die Farbe verändert sich nicht beim Erhitzen, verschwindet aber durch Zusatz von Wasser; beim Eindampfen der wässerigen Lösung kommt sie

wieder zum Vorschein. — Mit fünffach Chlorphosphor verwandelt sie sich in Benzilsäurechlorid und Phosphoroxychlorid.

Von den Salzen der Benzilsäure sind folgende dargestellt:

Benzilsaures Kali: $KO \cdot C_{28}H_{11}O_5$. Seine Darstellung ist bereits oben angegeben. Es schiesst in farblosen durchsichtigen Krystallen an, die kein Krystallwasser enthalten, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, schmilzt über 200° C., ohne Zersetzung zu erleiden, zu einer farblosen Flüssigkeit, wird beim Erkalten wieder fest. In höherer Temperatur zerlegt es sich, und liefert ein farbloses, ölartiges, nach Naphtalin riechendes Destillat.

Benzilsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{28}H_{11}O_5$, fällt als weisses Pulver nieder, wenn man in die heisse wässerige Lösung der Benzilsäure essigsaures Bleioxyd tröpfelt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es ist in heissem Wasser etwas löslieh, schmilzt beim Erhitzen über 100° C. zu einer rothen Flüssigkeit, die später violette Dämpfe ausgiebt.

Benzilsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{28}H_{11}O_5$, scheidet sich beim Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses Krystallpulver aus; ist in heissem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen auf 100° C. färbt es sich smalteblau, ohne an Gewieht zu verlieren, nach längerer Zeit braunroth unter beginnender Zersetzung; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und giebt violette Dämpfe aus; metallisches Silber bleibt zurück.

Benzilsäurechlorid; Chlorbenzil.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{11}O_4Cl = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_6)'' \\ (C_{12}H_5)'\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}, Cl$ (?). —

Fünffaeh Chlorphosphor wirkt in der Wärme heftig auf Benzilsäure ein; zunächst entweicht Salzsäure, später geht Phosphoroxychlorid, und von 250° C. an Benzilsäurechlorid über. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Benzilsäureehlorid [1]) ist eine farblose, in Wasser untersinkende, stark riechende Flüssigkeit, siedet bei ungefähr 270° C, zersetzt sich an feuchter Luft allmählig in Salzsäure und Benzilsäure. Heisse starke Kalilauge bewirkt dieselbe Zersetzung sogleich.

Benzoylrhodanür.

Sehwefelcyanbenzoyl. — Von Quadrat [2]) beschrieben.

Zusammensetzung: $C_{16}H_5NS_2 = (C_{12}H_5)C_2, Cy S_2$. — Ver-

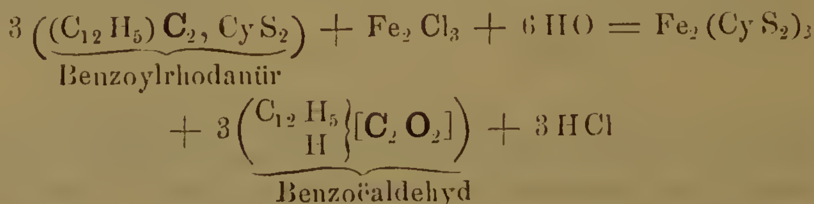
[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 23, S. 350, im Ausz. in den Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 46.

[2]) Annalen der Chemie, Bd. 71, S. 13.

mischt man Benzoëaldehyd mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere nach und nach roth wird, und an der Oberfläche einen harzartigen, gelben Körper absetzt. Die untere Schicht, welche alles Benzoëaldehyd enthält, wird milchig, und nach 2 bis 3 Tagen scheiden sich in derselben am Boden und an den Wänden des Gefässes deutliche Krystalle ab, die besonders dann recht gross werden, wenn man kleine Gefässe (Reagensröhren) anwendet, und die Mischung möglichst ruhig stehen bleibt. Beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit verschwinden die Krystalle wieder. — Man giesst die Mutterlauge vorsichtig ab, presst die Krystalle zwischen Fliesspapier, und wäscht sie zuletzt auf einem Filter mit Aether, um die letzten Spuren von Benzoëaldehyd zu entfernen.

Das so gereinigte Benzoylrhodanür bildet farblose, prismatische oder körnige Krystalle, hat einen bitteren Geschmack, ist in Alkohol und Aether nicht unverändert löslich, zersetzt sich rasch beim Erhitzen auf 100° C., allmälig auch schon bei längerem Liegen an der Luft unter Ausgabe eines eigenthümlichen Geruchs und unter Annahme einer gelblichen Färbung.

Dass die Verbindung wirklich Rhodan enthält, geht unzweifelhaft aus ihrem Verhalten gegen Eisenoxydsalze hervor. Bringt man sie nämlich in eine Lösung von Eisenchlorid, so nimmt diese sogleich die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids an und beim Erhitzen destillirt reines Benzoëaldehyd über:



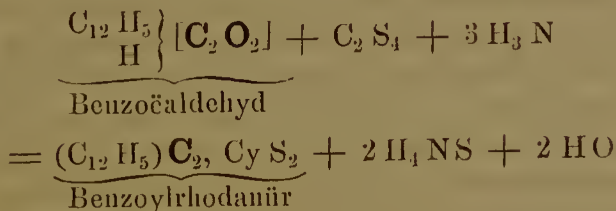
$$3\Big(\underbrace{(C_{12}H_5)C_2, CyS_2}_{\text{Benzoylrhodanür}}\Big) + Fe_2Cl_3 + 6\,HO = Fe_2(CyS_2)_3$$
$$+\; 3\Big(\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzoëaldehyd}}\Big) + 3\,HCl$$

Wird Benzoylrhodanür mit absolutem Alkohol gekocht, so entweicht Kohlensäure und Schwefelammonium, und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Beim Erkalten scheiden sich weisse Blättchen aus, welche, durch Abwaschen mit absolutem Alkohol gereinigt, die etwas complicirte Zusammensetzung: $C_{56}H_{24}N_2S_5$ haben sollen. Bei diesem Zersetzungsprocess soll Sauerstoff aus der Luft aufgenommen werden.

Wird das Benzoylrhodanür in einer Retorte im Oelbade erhitzt, so entweichen bei 120° C. Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Benzoëaldehyd, die in der Vorlage wieder auf einander einwirken. Bei 150° C. wird der gelbliche schäumende Retorteninhalt plötzlich dünnflüssig, und die Gasentwickelung hört auf. Erst bei 210° bis 220° C. kommt die Flüssigkeit ins Kochen. Unterbricht man bei dieser Temperatur die Operation, so erstarrt die Masse beim Abkühlen zu einem gelblichen harzartigen Körper, in welchem feine Krystallnadeln vertheilt sind. Durch Behandeln mit 40grädigem Alkohol entzieht man den harzigen Gemengtheil. Das ungelöst Bleibende ist eine krystallinische, in Wasser unlösliche, in Alkohol

sehr wenig lösliche Verbindung, welche in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung dem später zu beschreibenden Benzoylazotid sehr nahe steht, und wahrscheinlich damit identisch ist.

Obige Bildung des Benzoylrhodanürs geschieht durch Vereinigung von 1 At. Benzoëaldehyd mit 1 At. Kohlensulfid: $C_2 S_4$ und 3 At. Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von 2 At. Schwefelammonium und 2 At. Wasser:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2 O_2]}_{\text{Benzoëaldehyd}} + C_2 S_4 + 3 H_3 N$$

$$= \underbrace{(C_{12} H_5) C_2, Cy S_2}_{\text{Benzoylrhodanür}} + 2 H_4 NS + 2 HO$$

Das Benzoylrhodanür lässt sich seiner Zusammensetzung nach als Benzoxylcyanid: $(C_{12} H_5) [C_2 O_2], Cy$ betrachten, worin die beiden Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind. Sein Verhalten gegen Eisenchlorid jedoch ist dieser Vorstellung wenig günstig, und macht es vielmehr wahrscheinlicher, dass es das Rhodan: $Cy S_2$ als einatomiges Element enthält. Bei dieser Auffassung lässt sich aber das Benzoylrhodanür nicht wie die Benzoxylverbindungen auf die Zusammensetzung der Kohlensäure zurückführen, sondern ist vielmehr vom Typus Kohlenoxyd abzuleiten.

Aus dem blausäurehaltigen rohen Bittermandelöl entstehen unter dem Einflusse verschiedener Agentien, namentlich des Ammoniaks, noch mannigfache Verbindungen, über deren chemische Natur zur Zeit nichts bekannt ist. Bei manchen derselben ist sogar die Zusammensetzung nicht genau ermittelt. Dieselben mögen hier noch kurz besprochen werden.

Feuchtes Chlorgas wird von blausäurehaltigem Bittermandelöl unter bedeutender Wärmeentwickelung absorbirt. Die gesättigte, klare, grünlich-gelbe Flüssigkeit gesteht allmälig zu einer festen, krystallinischen Masse. Bei Behandlung derselben mit Aether bleibt ein weisses Krystallpulver zurück, welches nach der Formel: $C_{42} H_{18} O_8$ zusammengesetzt ist, und die Elemente von 2 At. Benzoëaldehyd plus 1 At. Benzoësäurehydrat enthält. Man hat die Verbindung deshalb benzoësauren Benzoylwasserstoff [1]) genannt.

Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Aether, leicht

---

[1]) Robiquet und Boutron-Charlard, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 44, S. 371. — Liebig, Annalen der Chemie, Bd. 18, S. 324. — Liebig und Pelouze, daselbst Bd. 19, S. 289. — Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2], Bd. 65, S. 193; desgl. [3] Bd. 1, S. 309. — Journal f. prakt. Chemie, Bd. 35, S. 429.

löslich in Alkohol, schmilzt beim Erwärmen, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt, wird durch weingeistige Kalilauge zersetzt, unter Bildung von benzoësaurem Kali.

Die nämliche Verbindung erhält man, nach Laurent, wenn man eine Mischung von Bittermandelöl mit rauchender Schwefelsäure eine Zeit lang sich überlässt.

Bittermandelöl, mit Chlorschwefel gemischt, erhitzt sich stark, und Salzsäure entweicht. Wird das ölige Product noch 24 Stunden mit einem Gemisch von Aether und alkoholischem Ammoniak behandelt, so bilden sich drei Schichten, eine untere dicke, hauptsächlich aus Schwefel bestehende Masse; die mittlere ist eine weingeistige Lösung von Salmiak, die obere enthält unverändertes Oel und eine krystallinische Verbindung in Aether gelöst, welche letztere von Einigen mit dem eben besprochenen benzoësauren Benzoylwasserstoff für identisch, von Anderen für eine besondere Substanz gehalten wird, die verschiedene Namen erhalten hat: Benzoylhydrat, Stilbenhyperoxyd, stilbinige Säure etc. Ueber ihre Zusammensetzung herrscht noch Ungewissheit. Laurent und Gerhardt haben ihr zuletzt die Formel: $C_{44} H_{18} O_8$ gegeben. — Sie ist leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, und krystallisirt daraus in farb- und geruchlosen, schiefen rectangulären Säulen, schmilzt bei 160° C. Sie löst sich nicht in Ammoniak.

Wird Bittermandelöl mit etwa $^1/_4$ seines Volumens fast wasserfreier Blausäure vermischt und die Mischung zu alkoholischer Kalilauge gebracht (1 Thl. concentrirter Kalitinctur mit 6 Thln. Alkohol verdünnt), darauf das Ganze gelinde erwärmt und die Flüssigkeit sich überlassen, so setzt sich nach einiger Zeit ein käsiger, weisser Körper daraus ab, der sich vom Benzoïn durch seine Unlöslichkeit in kochendem Wasser unterscheidet. Man kocht denselben, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen ist, mit Wasser, um Benzoïn und andere Beimengungen zu entfernen und reinigt ihn durch Auflösen in heissem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten als leichte, zusammenhängende, flockige, krystallinische Masse von weisser, schwach in's Grüne spielender Farbe absetzt. Zinin[1]) fand ihn nach der Formel: $C_{46} H_{18} N_2 O_4$ zusammengesetzt; man hat ihn Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylwasserstoff genannt. — Er ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in concentrirter Schwefelsäure mit schöner, smaragdgrüner Farbe löslich, die bald in Roth übergeht. Wasser schlägt ihn aus dieser Lösung unverändert nieder. Von Salzsäure und Kalilauge wird er nicht gelöst.

Man kann sich vorstellen, dass sich bei seiner Bildung 3 At. Benzoëaldehyd mit 2 At. Blausäure unter Ausscheidung von 2 At. Wasser vereinigen: $3\, C_{14} H_6 O_2 + 2\, H C_2 N = C_{46} H_{18} N_2 O_4 + 2\, HO$.

Eine Verbindung von sehr ähnlichen Eigenschaften und nicht sehr

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 34, S. 188. — Gregory, daselbst Bd. 54, S. 372.

differirender procentischer Zusammensetzung, **Benzimid** genannt, ist nach **Winkler** und **Laurent** in geringer Menge in dem rohen Bittermandelöl enthalten, und bleibt beim Rectificiren desselben in der Retorte als harzige, auch Benzoïn enthaltende Masse zurück. Wird diese in kochendem Alkohol gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Benzimid aus. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Während es mit der vorigen Verbindung in fast allen Punkten übereinstimmt, weicht es doch in sofern davon ab, als diese nach **Zinin** von Salzsäure nicht gelöst wird, das Benzimid aber nach **Laurent** in kochender Salzsäure unter Zersetzung und unter Ausgabe des Geruchs nach Bittermandelöl sich auflöst.

Wird rohes, blausäurehaltiges Bittermandelöl bei 100° C. mit trocknem Ammoniakgas gesättigt [1]), und darauf in einer Mischung von Alkohol und Aether gelöst, so setzt sich im Verlaufe von 24 Stunden ein krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge noch drei bis vier Tage lang zunimmt. Derselbe ist ein Gemenge von hauptsächlich zwei Körpern, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in heissem Alkohol sich unterscheiden und von einander trennen lassen. Behandelt man ihn nach Decantation der darüberstehenden Flüssigkeit mit siedendem Alkohol, so bleibt die **Benzoylazotid** genannte Substanz als weisses Pulver zurück, und aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich bei freiwilliger Verdunstung kleine Nadeln, gemengt mit einzelnen Oeltropfen, ab. Man wäscht sie rasch mit wenig Aether-Alkohol ab, und löst sie auf's Neue in siedendem Alkohol. Die beim Erkalten auskrystallisirende reine Verbindung ist von **Laurent**

Benzhydramid genannt, und ist identisch mit derjenigen, welche man durch Behandlung von Benzoëaldehyd mit Cyanammonium erhält. Das Benzhydramid ist nach der Formel: $C_{44}H_{18}N_2O_2$ zusammengesetzt. Seine Bildung geschieht durch Vereinigung von 1 At. Ammoniak und 1 At. Blausäure mit 3 At. Benzoëaldehyd, unter Ausscheidung von 4 At. Wasser: $3\,C_{14}H_6O_2 + H_3N + HC_2N = C_{44}H_{18}N_2O_2 + 4\,HO$. — Man erhält es auch nebst anderen Producten (Hydrobenzamid, Azobenzoyl, Benzoylazotid), wenn man rohes Bittermandelöl mit concentrirtem wässerigem Ammoniak übergiesst, und das Gemenge einen Monat sich selbst überlässt (s. weiter unten bei Azobenzoyl).

Das Benzhydramid krystallisirt in kurzen, rechtwinkeligen, 4- oder 6seitigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung; es ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol oder Aether. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt bei nachherigem Erkalten zu einer harzähnlichen Masse. Stark erhitzt, wird es zersetzt unter Ausgabe von Blausäure. — Verdünnte Säuren wirken nicht darauf ein; aber beim

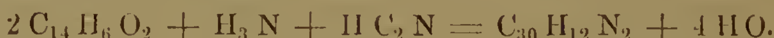
---

[1]) **Laurent** und **Gerhardt**, Comptes rend. des traveaux de Chimie, 1850 S. 113: im Auszuge in den Annalen der Chemie, Bd. 76, S. 302.

Sieden mit starker Salzsäure zerfällt es in Benzoëaldehyd, Blausäure und Ammoniak, welches mit der Säure vereinigt bleibt. — Der bei obiger Darstellung des Benzhydramids in Alkohol ungelöst bleibende Körper, das

Benzoylazotid: $C_{30}H_{12}N_2$, ist ein weisses, aus mikroskopischen, geraden rhombischen Säulen bestehendes Krystallpulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser und Aether unlöslich, in siedendem Alkohol nur sehr wenig löslich (in 350 bis 400 Thln). Es schmilzt beim Erwärmen, erstarrt beim Erkalten nur theilweise krystallinisch, der grösste Theil gesteht zu einer glasigen Masse. Durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol erleidet es Zersetzung unter Freiwerden von Blausäure.

Das Benzoylazotid entsteht im obigen Falle durch Vereinigung von 2 At. Benzoëaldehyd mit 1 At. Ammoniak und 1 At. Blausäure, unter Ausgabe von 4 At. Wasser:



$$2\,C_{14}H_6O_2 + H_3N + HC_2N = C_{30}H_{12}N_2 + 4\,HO.$$

Es bildet sich ebenfalls aus dem rohen Bittermandelöl beim Uebergiessen mit wässerigem Ammoniak. Lässt man ein solches Gemenge gleicher Volumina von Bittermandelöl und starkem wässerigem Ammoniak vier Wochen lang ruhig stehen, so hat sich ersteres in eine gelbe harzartige Materie verwandelt, die ein Gemenge verschiedener stickstoffhaltiger Verbindungen ist; durch Kochen mit Aether entzieht man derselben das Hydrobenzamid und beinahe alles Benzhydramid. Der ungelöst bleibende Rückstand besteht aus einem Gemenge von Benzoylazotid und einer von Laurent

Azobenzoyl[1]) genannten Verbindung, deren gefundene procentische Zusammensetzung etwa der Formel: $C_{38}H_{14}N_2$ entspricht. Da das Azobenzoyl etwas löslicher in heissem Alkohol ist, als das Benzoylazotid, so wird es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol davon getrennt; doch ist es fraglich, ob Laurent auf diese Weise eine scharfe Trennung und Reindarstellung erzielt hat und ob nicht vielmehr die Azobenzoyl genannte Substanz noch ein Gemenge war. — Ueber seine Eigenschaft ist von ihm mitgetheilt, dass es ein glänzend weisses, dem Stärkemehl ähnliches Pulver darstelle, welches aus mikroskopischen rhombischen Säulen oder sechsseitigen Tafeln bestehe, dass es geruchlos sei, in der Wärme schmelze, in Aether sich noch leichter löse als in Alkohol, und beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol Blausäure ausgebe.

Abkömmlinge des Benzoëaldehyds.

Von den Abkömmlingen des Benzoëaldehyds im engeren Sinne des Wortes, d. h. von denjenigen, welche sich durch Substitution von Wasserstoff in dem Benzylradikal des Benzoëaldehyds von diesem ableiten, von den Aldehyden also, welche den oben beschriebenen zahlreichen Substi-

---

1) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 66, S. 185.

tutionsproducten der Benzoësäure angehören, sind zur Zeit erst folgende wenige bekannt.

Nitrobenzoëaldehyd . . . . $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ N O_4 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2 O_2]$

Zimmtsäure-Aldehyd . . . . $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4 H_3 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2 O_2]$

Anissäure-Aldehyd . . . . $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 O_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2 O_2]$

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass von jedem der Abkömmlinge der Benzoësäure ein eigenes Aldehyd existirt, und dass wir manche derselben aus dem Benzoëaldehyd durch einfache Substitutionsprocesse direct noch werden darstellen lernen. Leichter noch wird es voraussichtlich gelingen, sie aus den zugehörenden Säuren darzustellen, sobald wir im Besitz einer allgemeinen Methode sind, jede Säure direct in ihr Aldehyd zu verwandeln.

Nitrobenzoësäure-Aldehyd, Nitrobenzoëaldehyd.

Nitrobenzoylwasserstoff; von Bertagnini [1]) zuerst dargestellt.

Zusammensetzung: $C_{14}\ (H_5, N O_4)\ O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ N O_4 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2 O_2]$

Das Verhalten des Benzoëaldehyds gegen Salpetersäure ist verschieden, je nachdem man es mit verdünnter oder concentrirter Säure behandelt. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher stark wasserhaltiger Salpetersäure geht es in Benzoësäure über. Rothe rauchende Salpetersäure, oder noch besser eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt es in Nitrobenzoëaldehyd.

Tropft man Benzoëaldehyd in rothe rauchende Salpetersäure, so findet sogleich eine Reaction und starke Wärmeentwickelung statt, und auf nachherigen Zusatz von Wasser scheidet sich das gebildete Nitrobenzoëaldehyd in gelblichen Oeltropfen ab, die nicht mehr nach Bittermandelöl riechen und nach einiger Zeit erstarren. Statt der rauchenden Säure kann man auch eine Mischung von gewöhnlicher starker Salpetersäure und der doppelten Menge Schwefelsäure anwenden, und zwar 20 Vol. dieser Mischung auf 1 Vol. Benzoëaldehyd. Beim Eintragen des letzteren muss die Mischung gut abgekühlt werden, um die Bildung von Nitrobenzoësäure zu vermeiden. Man versetzt nachher die saure Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Nitrobenzoëalde-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 79, S. 259 u. Bd. 85, S. 190.

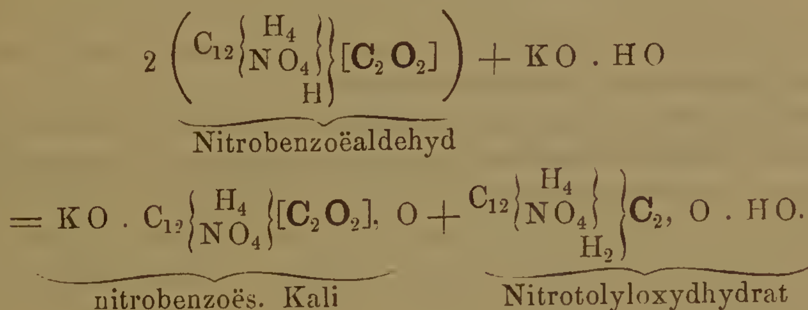
hyd wird, wenn es nach 2 bis 3 Tagen erstarrt ist, mit kaltem Wasser gewaschen, und um eine beigemengte gelbe, ölige, stark riechende Substanz zu entfernen, welche auch das Erstarren des Products verzögert, erst zwischen zwei porösen Ziegelsteinen oder Fliesspapier gelinde gepresst, und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, woraus sich beim Erkalten ein Theil als gelbliche, ölige, später krystallinisch erstarrende Masse abscheidet, während ein anderer Theil nachher aus der Mutterlauge auskrystallisirt.

Das reine Nitrobenzoëaldehyd bildet weisse, glänzende Krystallnadeln, riecht in der Kälte schwach, beim Erwärmen stärker und sehr angenehm; schmeckt stechend, dem Bittermandelöl etwas ähnlich. Es schmilzt bei 46° C.; beim stärkeren Erhitzen giebt es stechende Dämpfe aus. — Es löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser: die heiss gesättigte Lösung wird beim Erkalten milchig und erfüllt sich später mit weissen, dünnen Krystallnadeln. Kaltes Wasser nimmt nur wenig davon auf. Es wird reichlich von Alkohol, besonders von warmem, in ziemlicher Menge auch von Aether gelöst. Auch Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure lösen es, ohne es zu zersetzen. Wenn die Schwefelsäurelösung sich durch Anziehen von Feuchtigkeit allmälig verdünnt, so scheidet es sich in sehr schönen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen ab. — Es lässt sich bei hinlänglich erhöhter Temperatur, besonders in kleinen Mengen, ohne Zersetzung verflüchtigen; die Siedetemperatur ist übrigens nicht festgestellt. Durch Kochen mit Wasser geht nur wenig davon über, aber beim Erhitzen im Oelbade in einem Gasstrom lässt es sich leicht überdestilliren.

Es hält sich an der Luft auch in der Wärme ziemlich unverändert, doch überzieht es sich nach längerer Zeit an der Oberfläche mit schönen weissen, glänzenden Blättchen, die wohl Nitrobenzoësäure sind. Im Uebrigen zeigt es in seinen chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Benzoëaldehyd.

Durch kräftige Oxydationsmittel, z. B. durch eine concentrirte Lösung von Chromsäure, oder durch Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, wird es leicht zu Nitrobenzoësäure oxydirt. — Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, womit wässerige und besonders alkoholische Kalilauge die Verbindung in Nitrobenzoësäure verwandeln. Alkoholische Kalilauge löst das Nitrobenzoëaldehyd in der Kälte auf; aber schon nach wenigen Augenblicken gesteht die Lösung zu einer gallertartig durchscheinenden Masse von nitrobenzoësaurem Kali, worin sich häufig warzenförmige Krystallgruppen ausscheiden. Verdünnte wässerige Kalilauge wirkt bei gelindem Erhitzen eben so. — Bertagnini, welcher dieses Verhalten beobachtet hat, lässt unerklärt, woher bei dieser Oxydation die grosse Menge Sauerstoff kommt, die nöthig ist, um das Aldehyd in die Säure überzuführen. Je weniger anzunehmen ist, dass derselbe so plötzlich aus der Luft absorbirt wird, desto grössere Wahrscheinlichkeit gewinnt die Vermuthung, dass das Nitrobenzoë-

aldehyd in Berührung mit kalter Kalilauge die nämliche Verwandlung erleide, welche Benzoëaldehyd beim Erhitzen mit derselben erfährt, dass sich nämlich zwei Atome davon in ein Atom Nitrobenzoësäure und ein Atom Nitrobenzoëalkohol (Nitrotolyloxydhydrat) umsetzen:



$$2\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\right)}_{\text{Nitrobenzoëaldehyd}} + KO\,.\,HO$$

$$= \underbrace{KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\,O}_{\text{nitrobenzoës. Kali}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2,\,O\,.\,HO.}_{\text{Nitrotolyloxydhydrat}}$$

Da bislang noch kein nitrirter Alkohol bekannt ist, so dürfte bei Wiederholung der Versuche von Bertagnini über das Verhalten des Nitrobenzoëaldehyds gegen alkoholische und wässerige Kalilauge von diesem Gesichtspunkte aus, ein zwiefach interessantes Resultat zu erwarten sein. — Chlor verwandelt es in directem Sonnenlichte in Nitrobenzoësäurechlorid (s. S. 159) und Salzsäure. Brom wirkt erst in der Wärme, dann aber sehr heftig darauf ein unter Entbindung von Bromwasserstoffgas.

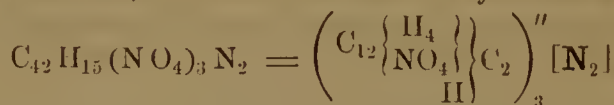
Von concentrirter Blausäure wird das Nitrobenzoëaldehyd leicht gelöst, ohne jedoch sogleich damit eine Verbindung einzugehen, indess findet alsbald doch eine Einwirkung statt; denn wenn man die Mischung, nachdem sie mehrere Stunden lang sich überlassen war, abdampft, so erhält man nicht wieder krystallisirendes Nitrobenzoëaldehyd, sondern eine zähe, in heissem Wasser lösliche und daraus beim Erkalten in Oeltropfen sich ausscheidende Flüssigkeit. Lässt man dieselbe mit Salzsäure sieden, so entsteht Chlorammonium nebst einer andern in Wasser löslichen Verbindung.

Cyankalium bewirkt sofort eine Zersetzung des Nitrobenzoëaldehyds, doch ist die Natur des Zersetzungsproducts nicht ermittelt.

Schwefelammonium wirkt in alkoholischer Lösung reducirend auf Nitrobenzoëaldehyd ein; beim Erwärmen der Mischung scheidet sich eine gelbliche, halb flüssige Masse aus, welche viel freien Schwefel enthält und woraus Aether eine organische, schwefelhaltige Verbindung auflöst, die beim Verdampfen des Aethers als zähe, röthliche Flüssigkeit zurückbleibt. Dieselbe ist im Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, verbrennt auf Platinblech mit heller Flamme, zersetzt sich beim Erhitzen in einer Glasröhre unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff.

Gegen Ammoniak verhält es sich genau wie das Benzoëaldehyd. Wird es in fein gepulvertem Zustande mit dem fünffachen Gewicht starker Ammoniakflüssigkeit übergossen, so wird die Flüssigkeit trübe und milchig, das Nitrobenzoëaldehyd nimmt, ohne sich aufzulösen, eine

flockige Beschaffenheit an, und wird zuletzt nach Verlauf eines Tages eine compacte Masse, die nun aus nitrirtem Hydrobenzamid:



$$C_{42}H_{15}(NO_4)_3N_2 = \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\\H\end{matrix}\right\}C_2\right)''_3[N_2]$$

besteht. Dasselbe soll später mit dem Hydrobenzamid unter den organischen Ammoniaken beschrieben werden.

Durch Schwefelwasserstoff erleidet das Nitrobenzoëaldehyd gleichfalls eine ähnliche Umwandlung wie das Benzoëaldehyd. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung der Nitroverbindung, so erfolgt nach einiger Zeit eine Trübung, und es scheidet sich ein weisses mehlartiges Pulver ab, dessen Menge sich bald ansehnlich vermehrt, und welches durch Digeriren und Auswaschen mit lauwarmem Alkohol gereinigt wird.

Diese Substanz hat die Zusammensetzung eines Nitrobenzoëaldehyds, welches die beiden Sauerstoffatome durch zwei Atome Schwefel substituirt enthält, und man kann sie demnach als die Nitroverbindung des S. 182 beschriebenen Benzoëschwefelaldehyds $= C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\\H\end{matrix}\right\}[C_2S_2]$ oder auch als Substitutionsproduct des isomeren Sulfobenzoylwasserstoffs betrachten. Ich halte diese letztere Annahme wegen der gleichen Bildungsweise für die richtigere.

Der Nitrosulfobenzoylwasserstoff, wie demgemäss dieser Körper vorläufig bezeichnet werden mag, ist ein leichtes, graulices, geruchloses Pulver, nimmt aber beim Reiben zwischen den Fingern einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geruch an. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. In siedendem Wasser schmilzt es zu undurchsichtigen Tröpfchen, und ertheilt dem Wasserdampf einen Knoblauchgeruch. In siedendem Alkohol backt es zusammen; Aether macht es schon bei gewöhnlicher Temperatur durchscheinend und zähe. Kalte alkoholische Kalilauge löst es leicht auf und lässt hernach auf Zusatz von Wasser eine braune Substanz fallen. — Salpetersäure löst es bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung auf; dabei wird Schwefelsäure gebildet und Nitrobenzoëaldehyd regenerirt. Rauchende Salpetersäure bewirkt diese Oxydation mit explosionsartiger Heftigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Ammoniakgas, auch wässerige oder alkoholische Ammoniaklösung bewirken eine Zersetzung in der Weise, dass sich der Schwefel der Verbindung mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Schwefelwasserstoff vereinigt. Das resultirende Product ist muthmaasslich identisch mit dem aus dem Nitrobenzoëaldehyd und Ammoniak unter Ausscheidung von Wasser entstehenden nitrirten Hydrobenzamid.

Von den Verbindungen des Nitrobenzoëaldehyds sind nur die mit sauren schwefligsauren Salzen bekannt.

Schwefligsaures Nitrobenzoëaldehyd-Natron: $NaO, C_{14}(H_5, NO_4)O_2 . S_2O_4 + HO$. Löst man unter gelindem Erwärmen Nitrobenzoëaldehyd in saurem schwefligsaurem Natron, so krystallisirt beim Erkalten jenes Salz in glänzenden gelben Blättern aus. Durch wiederholtes Auflösen in wenig heissem Wasser erhält man es in fast farblosen Krystallen. — Es ist wenig löslich in kaltem Wasser. Lässt man die Lösung einige Augenblicke sieden, so erfolgt Zersetzung unter Ausscheidung von Nitrobenzoëaldehyd und unter Entbindung von schwefliger Säure. Dieselbe Zersetzung bewirken Säuren. — Die Krystalle verwittern langsam an der Luft; in gelinder Wärme werden sie weiter zersetzt.

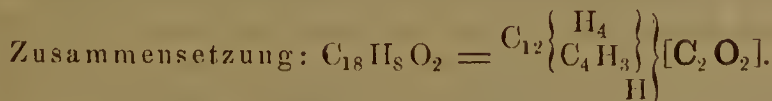
Schwefligsaures Nitrobenzoëaldehyd-Ammoniumoxyd: $H_4NO, C_{12}(H_5, NO_4)O_2 . S_2O_4 + 2HO$. Dieses Salz scheidet sich aus der warmen Auflösung von Nitrobenzoëaldehyd in saurem schwefligsaurem Ammoniak beim Erkalten in reichlicher Menge krystallinisch ab. Es ist so leicht löslich in reinem Wasser, dass es aus diesem nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann. Man reinigt es daher besser durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, woraus es sich beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen, farblosen Prismen absetzt, die mit der Zeit eine schwach violette Färbung annehmen. Sie schmecken bitter und schweflig.

Durch Kochen mit Wasser, sowie durch Säuren und durch Erwärmen mit Alkalien wird es sofort zersetzt. Auch beim Erhitzen mit überschüssigem saurem schwefligsaurem Ammoniak erfolgt eine Zersetzung unter Bildung eines sauren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, sehr veränderlichen Products, weshalb beim Auflösen des Nitrobenzoëaldehyds in saurem schwefligsaurem Ammoniak letzteres nicht zu stark erwärmt werden darf.

Die Niederschläge, welche die wässerige Lösung des Salzes in den Lösungen der Salze von Baryt, Blei und Silber erzeugt, sind Gemenge von schwefligsaurem Salz und Nitrobenzoëaldehyd.

Zimmtsäure-Aldehyd; Zimmtaldehyd.

Syn. Cinnamylwasserstoff. — Es ist der wesentliche Bestandtheil des ätherischen Zimmtöls.



Zusammensetzung: $C_{18}H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$.

Es ist ein farbloses Oel von angenehmem Zimmtgeruch, etwas schwerer als Wasser und mit diesem bei Abschluss von Luft unzersetzt destillirbar. Aus der Luft nimmt es rasch Sauerstoff auf, wird gelb, und verharzt sich unter Bildung von Zimmtsäure.

Das durch Destillation der Rinde und Blüthen von *Laurus Cassia*

(Zimmtcassia) und *Laurus Cinnamomum* (Zeylonzimmt) mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist nicht reines Zimmtaldehyd, sondern enthält noch andere Stoffe beigemengt, von denen man das Zimmtaldehyd am besten durch Schütteln des Oels mit dem drei- bis vierfachen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali trennt (Bertagnini[1]). Nach Strecker enthält das chinesische Zimmtöl eine weit grössere Menge Zimmtaldehyd, als das viel theurere Cassiazimmtöl. Unter Wärmeentwickelung verbindet es sich damit fast augenblicklich zu einer aus kleinen Krystallschuppen bestehenden festen Masse. Diese wird sogleich von der Mutterlauge möglichst befreit, auf einem Trichter getrocknet, dann gepulvert und mit kaltem, etwas verdünntem Alkohol gewaschen, bis derselbe nicht mehr gelb gefärbt abläuft, und beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das so gereinigte schwefligsaure Zimmtaldehyd-Kali wird, nachdem es getrocknet ist, bei gelinder Wärme in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei sich das Zimmtaldehyd als vollkommen farbloses Oel an die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt. Es wird abgehoben, mit ausgekochtem Wasser wiederholt geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet, und in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder im luftleeren Raume rectificirt.

Eine andere, jedoch weniger zu empfehlende Methode der Reindarstellung des Zimmtaldehyds aus dem käuflichen Oel ist von Dumas und Peligot angegeben, und beruht auf seiner Eigenschaft, sich mit Salpetersäure zu einer krystallinischen Verbindung zu vereinigen. Man schüttelt zu diesem Zweck das rohe Oel mit concentrirter Salpetersäure, sammelt die nach einigen Stunden sich bildenden Krystalle auf einem Filter, lässt den nicht fest gewordenen Theil abtropfen und hernach durch Pressen zwischen Papier von diesem völlig aufsaugen. Wasser scheidet aus dieser salpetersauren Verbindung das Zimmtaldehyd aus.

Das Zimmtaldehyd lässt sich auch künstlich erzeugen, so nach Strecker[2]) durch Oxydation des Zimmtalkohols an der Luft mittelst Platinmohr (s. Bd. I, S. 513), auch durch Destillation einer innigen Mischung von zimmtsaurem und ameisensaurem Kalk (Piria), wobei der Process ähnlich, wie S. 165 angegeben, verläuft. — Chiozza[3]) hat dasselbe aus dem Benzoëaldehyd und Essigsäurealdehyd erzeugt. Wenn man die Mischung dieser beiden Aldehyde mit Salzsäuregas sättigt und darauf gelinde erwärmt, so färbt sie sich dunkelbraun, während ein grosser Theil des Essigsäurealdehyds und der Chlorwasserstoffsäure entweichen. Nach kurzer Zeit trübt sich die Mischung durch Ausscheiden von Wasser, und wenn man sie dann der Destillation unterwirft, so geht zuerst unverändertes Benzoëaldehyd, und hernach Zimmtsäurealdehyd in kleiner Menge über. Die beiden Aldehyde vereinigen sich hierbei unter

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 85, S. 271. — [2]) Annalen der Chemie, Bd 93, S. 370. — [3]) Annalen der Chemie, Bd. 97, S. 350.

Ausgabe von zwei Atomen Wasser: $C_{14}H_6O_2 + C_4H_4O_2 = C_{18}H_8O_2 + 2HO$.

Verwandlungen des Zimmtaldehyds. Dasselbe oxydirt sich beim Stehen an der Luft, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, sehr rasch zu Zimmtsäure. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird es in Benzoëaldehyd und Benzoësäure umgewandelt. Ohne Zweifel entsteht dabei ausserdem noch Essigsäure. — Chromsäure oxydirt es zu Benzoësäure und Essigsäure. Aehnlich wirkt warme Chlorkalklösung.

Chlorgas wirkt auf Zimmtsäurealdehyd zersetzend ein, doch ist dies Verhalten nicht mit der reinen Substanz, sondern mit dem Zimmtöl geprüft[1]). Das Endproduct der Zersetzung, welches man erhält, wenn man Zimmtöl wiederholt im Strom von Chlorgas erhitzt, bis das Destillat in der Vorlage krystallinisch erstarrt, ist eine Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{18}H_4Cl_4O_2$, vierfach gechlortes Zimmtaldehyd. Durch Auspressen zwischen Papier gereinigt, und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in schönen, blendend weissen Nadeln. Es schmilzt beim Erwärmen und lässt sich leicht sublimiren. Es ist sehr beständig, selbst durch kochende Schwefelsäure wird es nicht zersetzt. Auch lässt es sich in einem Strom von trocknem Ammoniakgas unverändert destilliren.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht das Zimmtaldehyd unter Wasserstoffgasentwickelung in zimmtsaures Kali über.

Gegen Ammoniak verhält es sich ganz so wie Benzoëaldehyd, es vereinigt sich damit unter Ausgabe von Wasser zu einem sauerstofffreien, dem Hydrobenzamid analogen Diamid, dem Cinnhydramid: $C_{54}H_{24}N_2$.

Verbindungen des Zimmtaldehyds. Dieses Aldehyd ist mehr als andere Aldehyde befähigt, mit Säuren Verbindungen einzugehen; es vereinigt sich nicht nur mit den sauren schwefligsauren Alkalien, sondern auch direct mit Salpetersäure und Salzsäure. Das Zimmtöl absorbirt Salzsäuregas in grosser Menge, wird dabei grün und verdickt sich.

Das salpetersaure Zimmtaldehyd: $C_{18}H_8O_2 . NO_5$, dessen Darstellung schon vorhin (S. 206) angegeben ist, krystallisirt in durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen, bisweilen von 2 bis 3 Zoll Länge. Es ist in kochendem Alkohol löslich, und setzt sich daraus beim Erkalten in Krystallkörnern ab. Auch von Aether wird es gelöst. Es erleidet schon in gelinder Wärme eine Zersetzung unter Bildung von Benzoëaldehyd. Mit Wasser und schon an feuchter Luft zerfällt es in seine Bestandtheile.

Schwefligsaures Zimmtaldehyd-Kali, $KO, C_{18}H_8O_2 . S_2O_4$ ($+ HO$?). Seine Darstellung ist vorhin angegeben. Wird die mit kaltem wässerigem Alkohol ausgewaschene feste Verbindung in ko-

---

[1]) Dumas u. Peligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 57, S. 316.

chendem Alkohol gelöst, so setzt sie sich beim Erkalten in sehr schönen, zusammengewachsenen, silberglänzenden Schuppen ab.

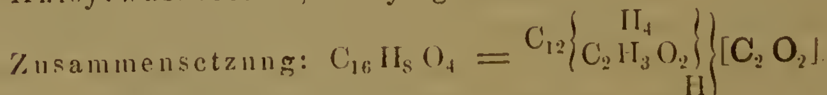
Dieses Salz ist fast geruchlos, hält sich an der Luft unverändert, löst sich in kaltem Wasser, und leicht in warmem wenig in kaltem Weingeist; in Aether ist es unlöslich, in concentrirten Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien sehr wenig löslich. In wässeriger Lösung wird es beim Erwärmen oder durch Säuren sehr leicht unter Freiwerden von schwefliger Säure und Abscheidung des reinen Zimmtaldehyds zersetzt. Auch die heisse alkoholische Lösung erfährt leicht eine partielle Zersetzung.

Die entsprechende Natron- und Ammoniakverbindung sind sehr unbeständig. Beim Vermischen des Zimmtöls mit concentrirtem saurem schwefligsaurem Natron bildet sich zwar sogleich unter Temperaturerhöhung eine faserig krystallinische Masse, allein nach kurzer Zeit zergeht dieselbe wieder, und auf der entstehenden Flüssigkeit schwimmen die dem Aldehyd beigemengten fremdartigen Substanzen als klare Oelschicht. Die untere wässerige Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten neben schwefelsaurem Natron undurchsichtige krystallinische Warzen ab, die sich in siedendem Alkohol lösen. Beim Erkalten desselben erhält man die Verbindung in langen, dünnen, kugelförmig gruppirten Nadeln.

Beim Schütteln von Zimmtöl mit concentrirter Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak wird diese emulsionsartig, die von der oben aufschwimmenden Oelschicht befreite Flüssigkeit setzt bei starker Concentration das schwefligsaure Zimmtaldehyd-Ammoniak in glänzenden Blättchen ab. — Reines Zimmtaldehyd löst sich in dem schwefligsauren Ammoniak in grosser Menge, und bildet eine dicklige Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht. Die Verbindung ist um so schwieriger ganz rein zu erhalten, als sie sich ziemlich rasch zersetzt und dabei dunkelbraun färbt. — Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert das Ammoniaksalz verschiedene ölartige Producte, worunter sich eine Base befindet von der Zusammensetzung: $C_{36}H_{15}N$. Gössmann's [1]) Triphenylamin.

Anissäure-Aldehyd; Anisaldehyd.

Anisylwasserstoff, anisylige Säure. —



$$\text{Zusammensetzung: } C_{16}H_8O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$$

Es ist eine meist gelblich gefärbte, allmälig dunkler werdende ölartige Flüssigkeit von gewürzhaftem, heuartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es hat 1,09 specif. Gewicht bei 20° C., siedet bei 253° bis 255° C., ist in Wasser kaum löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es

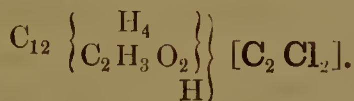
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 100, S. 59.

mit dunkelrother Farbe aufgelöst, durch Wasser aber unverändert wieder abgeschieden.

Das Anisaldehyd bildet sich aus dem Anisöl durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure[1]). Man hält die Mischung von Anisöl mit dem dreifachen Volumen Salpetersäure von 1,1 specif. Gewicht etwa eine Stunde lang in gelindem Sieden, wäscht darauf das schwere ölartige Product, um die anhängende Salpetersäure und aufgelöste Anissäure zu entfernen, zuerst mit Wasser und darauf mit verdünnter Kalilauge, und destillirt. Das Destillat enthält neben Anisaldehyd noch verschiedene andere Verbindungen, von denen man jenes am besten durch Schütteln mit einer warmen Lösung von saurem schwefligsaurem Natron von 1,26 specif. Gewicht trennt. Die beim Erkalten auskrystallisirende Verbindung von schwefligsaurem Anisaldehyd-Natron wird von der Flüssigkeit durch Abtropfenlassen und Abpressen möglichst befreit, dann mit Alkohol gewaschen, bis sie vollkommen weiss ist, und der abfliessende Alkohol beim Mischen mit Wasser sich nicht mehr trübt, und dann in der möglichst kleinen Menge heissen Wassers aufgelöst. Beim Erhitzen dieser Lösung mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali im Ueberschuss scheidet sich das Anisaldehyd als Oelschicht auf der Flüssigkeit ab, die durch Waschen mit Wasser und Destillation zu reinigen ist.

Das Anissäurealdehyd bildet sich auch aus dem Anisalkohol durch Oxydation an der Luft bei Gegenwart von Platinmohr, sowie beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Auch bei Destillation einer Mischung von anissaurem und ameisensaurem Kali wird es in geringer Menge gebildet (Piria).

Umwandlungen des Anisaldehyds. Dasselbe nimmt aus der Luft langsam Sauerstoff auf, und verwandelt sich damit in Anissäure; heisse Salpetersäure oxydirt es je nach der Concentration zu Anissäure oder Nitranissäure. — Chlor und Brom erzeugen damit das Chlorid und Bromid der Anissäure (s. S. 160). — Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig darauf ein, und erzeugt neben Phosphoroxychlorid eine mit diesem überdestillirende, neutrale, ölartige Verbindung von starkem terpentinartigem Geruch, wahrscheinlich das dem S. 180 beschriebenen Benzoëchloraldehyd entsprechende Anischloraldehyd:



$$\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} [C_2\,Cl_2].$$

In der Retorte hinterbleibt eine feste schwarze Masse.

Mit Ammoniak vereinigt sich das Anisaldehyd, dem Benzoë- und Zimmtaldehyd analog, zu Anishydramid und Wasser. — Von Kalilauge

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3], Bd. 14, S. 484 und Bd. 23, S. 354. — Cannizaro und Bertagnini, Annalen der Chemie, Bd. 98, S. 189.

wird es in der Kälte und bei Luftabschluss nicht verändert, bei längerem Kochen damit löst es sich auf. Wird es auf schmelzendes Kalihydrat getröpfelt, so entsteht unter Wasserstoffgasentwicklung anissaures Kali. — Weingeistige Kalilauge zerlegt es in Anisalkohol und Anissäure.

Schwefligsaures Anisaldehyd-Kali. Beim Schütteln des Anisaldehyds mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali entsteht sogleich eine butterartige Masse, welche bei längerem Schütteln deutlich krystallinisch wird.

Die ausgepresste und getrocknete Verbindung lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Sie ist in reinem Wasser leicht löslich, und hält sich an der Luft lange, ohne sich merklich zu verändern (Bertagnini[1]).

Schwefligsaures Anisaldehyd-Natron: $NaO, C_{16}H_8O_4 . S_2O_4 + HO$, wird wie das vorige Salz dargestellt, krystallisirt aus siedendem Weingeist in zarten, weissen, sehr glänzenden Blättchen, doch erleidet es dabei eine geringe partielle Zersetzung. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen, noch leichter auf Zusatz von Säuren oder Alkalien unter Ausscheidung von reinem Anisaldehyd. — Ammoniak löst es unter Bildung von Oeltropfen, die hernach krystallinisch erstarren (Anishydramid).

Schwefligsaures Anisaldehyd-Ammoniumoxyd scheidet sich beim Schütteln der betreffenden Flüssigkeiten unter Wärmeentwickelung krystallinisch ab, verhält sich der vorigen Verbindung ganz ähnlich.

Benzoësäure-Aceton, Dibenzylaceton.

Benzon, Benzophenon. — Dieser Körper steht zur Benzoësäure in der nämlichen Beziehung, wie das Aceton zur Essigsäure.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$. — Das Benzon[2]) krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether in prächtigen farblosen, vollkommen durchsichtigen, rhombischen Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung. Es hat einen starken, angenehmen ätherartigen Geruch, der an Benzoëäther erinnert, schmilzt bei 46° C. zu einem dicken Oel, welches erst beim Schütteln wieder erstarrt, siedet bei 315° C. und destillirt unverändert über. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich, in Aether sehr leicht löslich. Am schönsten krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in einer Mischung von Alkohol und Aether. Auch in kalter concentrirter Schwefelsäure und Salpeter-

---

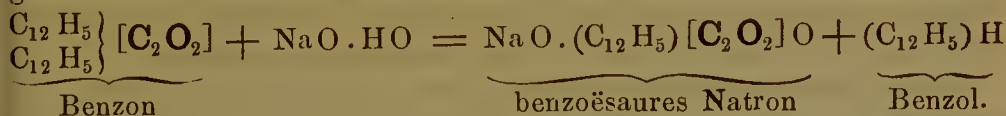
[1]) Annalen der Chemie Bd. 85, S. 268.

[2]) Chancel, Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, S. 87 und 1851, S. 85. — Im Auszuge in den Annalen der Chemie Bd. 72, S. 279 und Bd. 80, S. 285.

säure löst es sich reichlich auf und wird daraus durch Wasser unverändert ausgeschieden.

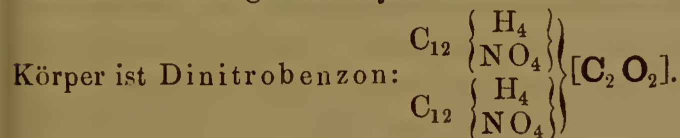
Die Darstellung des Benzons geschieht der des Acetons ganz analog durch Destillation von trockenem benzoësaurem Kalk. Man mischt denselben zweckmässig mit $^{1}/_{10}$ seines Gewichtes Aetzkalk und erhitzt das Gemisch in einer eisernen Quecksilberflasche, in deren Oeffnung ein Stück eines gebogenen Flintenlaufs eingeschmirgelt ist, dessen anderes Ende in eine gute Kühlvorrichtung mündet. Es geht dann eine stark roth gefärbte Flüssigkeit über, welche neben Benzon noch Naphtalin, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe enthält. Dieselbe wird rectificirt, und dabei das, was zwischen 315° und 325° C. übergeht, gesondert aufgefangen. Dieser Theil des Destillats ist fast reines Benzon, und erstarrt alsbald zu einer strohgelben krystallinischen Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man es leicht vollkommen rein. Aus zwei Pfund benzoësaurem Kalk erhält man auf diese Weise $^{1}/_{2}$ Pfund reines Benzon.

Das Benzon zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk auf etwa 260° C. geradeauf in benzoësaures Salz und Benzol:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Benzon}} + NaO.HO = \underbrace{NaO.(C_{12}H_5)[C_2O_2]O}_{\text{benzoësaures Natron}} + \underbrace{(C_{12}H_5)H}_{\text{Benzol.}}$$

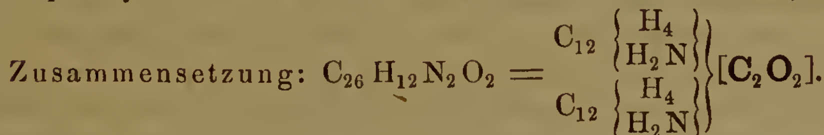
Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in ein dickes Oel, welches in der Kälte lange flüssig bleibt. Dasselbe wird von Aether gelöst, diese Lösung lässt aber die Verbindung fast augenblicklich als hellgelbes krystallinisches Pulver wieder fallen. Dieser Körper ist Dinitrobenzon:



$$\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} [C_2O_2].$$

Diamidobenzon; Flavin.

Diphenylharnstoff. — Von Laurent und Chancel[1]) entdeckt.



Zusammensetzung: $C_{26}H_{12}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} [C_2O_2].$

Diese Verbindung entsteht aus dem eben besprochenen Dinitrobenzon durch Reduction mittelst Schwefelammonium. Wird dasselbe in der Kälte mit einer Mischung von concentrirtem Schwefelammonium, Alkohol und Aether behandelt, so geht es in Lösung, und nach etwa 24 Stunden erfüllt sich das Gefäss mit Krystallnadeln des gebildeten Flavins. Man

[1]) Compt. rend. par Laurent und Gerhardt 1849, S. 115; auch im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, S. 511.

bringt sie auf ein Filter, löst sie darauf in Salzsäure, filtrirt die Flüssigkeit vom Schwefel und anderen fremdartigen Beimengungen ab, und versetzt die klare Lösung mit Ammoniak. Das dadurch gefällte Flavin wird nochmals in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt, dann zum Kochen erhitzt, und heiss mit Ammoniak neutralisirt. Beim Erkalten krystallisirt das Flavin in feinen Nadeln aus.

Es ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat wird es zerlegt und giebt ein alkalisch reagirendes, in Säuren lösliches Oel aus.

Von den Verbindungen des Flavins ist nur das chlorwasserstoffsaure Salz und seine Doppelverbindung mit Chlorplatin dargestellt.

Das salzsaure Flavin, durch Auflösen des Flavins in Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Alkohol, worin es weniger löslich ist, als im Wasser, in langen Blättern. In Wasser ist es sehr löslich.

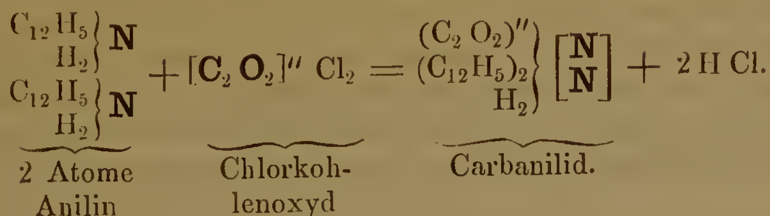
Das Platindoppelsalz: $C_{26}H_{12}NO_2, 2\,HCl + 2\,PtCl_2$, scheidet sich nach dem Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen von salzsaurem Flavin und Platinchlorid als gelber pulvriger Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen auf 150° C. obige Zusammensetzung hat.

Das Flavin enthält an Stelle der zwei Atome Untersalpetersäure des Dinitrobenzons zwei Atome Amid und verdankt diesem in derselben Weise seine basischen Eigenschaften, wie die Amidobenzoësäure und andere Amidosäuren. Gleich der Diamidobenzoësäure und dem Diamidosulfobenzid sättigt es je zwei Atome einbasischer Säuren, und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem Harnstoff, mit welchem man das Flavin irrthümlicher Weise verglichen hat, indem man es als Diphenylharnstoff bezeichnete, womit es aber in Wirklichkeit Nichts gemein hat, ausser dass es überhaupt basische Eigenschaften besitzt, und dass es, wie die Harnstoffe, zwei Atome Stickstoff und zwei Atome Sauerstoff enthält.

Wenn man erwägt, dass das Anilin, welches durch die nämlichen Zersetzungsprocesse aus dem Benzol entsteht, wie das Flavin aus dem Benzon, nicht mehr wie das Benzol das eigentliche Benzylradical, sondern das isomere Phenyl enthält, dass also bei der Nitrirung des Benzols, oder, was wahrscheinlicher ist, bei der Amidirung des Nitrobenzols das Benzyl durch moleculare Umlagerung der Bestandtheile in Phenyl übergeht, so erscheint die Vermuthung nicht ganz unbegründet, dass auch das Flavin, als Diamidobenzon aufgefasst, nicht amidirtes Benzyl, sondern Amidophenyl enthält.

Das Flavin ist isomer, aber wie es scheint, nicht identisch mit der von Hofmann durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Anilin erhaltenen Verbindung, welche von ihm Carbanilid genannt und wahrscheinlich nach der Formel $\left.\begin{matrix}(C_2\,O_2)'' \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right]$ zusammengesetzt ist. Die Bil-

dung dieses Carbanilids würde alsdann nach folgender Gleichung erfolgen.



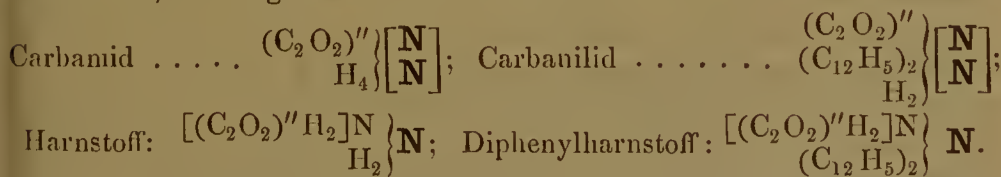
$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + [C_2O_2]'' Cl_2 = \left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} N \\ N \end{bmatrix} + 2\,HCl.$$

2 Atome Anilin — Chlorkohlenoxyd — Carbanilid.

Das Flavin und das isomere Carbanilid lassen sich demnach auffassen: ersteres als ein Derivat der Kohlensäure, welches die beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch zwei Atome amidirtes Benzyl oder Phenyl substituirt enthält, letzteres als ein Diamid, worin von den primären sechs Wasserstoffatomen zwei durch das zweiatomige Radical C_2O_2, und zwei andere durch eben so viele Atome Phenyl vertreten sind. Das Flavin gehört demnach zu der Classe der Amidoverbindungen, das Carbanilid aber zu den neutralen Amiden; sie stehen also zu einander etwa in einem ähnlichen Verhältniss wie die Amidobenzoësäure zum Benzamid.

Der eigentliche Diphenylharnstoff, wiederum mit jenen beiden isomer, ist noch nicht bekannt. Als Harnstoff nämlich sind diejenigen Monoamine zu betrachten, welche eins der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch ein secundäres Ammonium substituirt enthalten, welches Ammonium wiederum stets das zweiatomige Radical C_2O_2 der Kohlensäure an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff besitzt. In dem normalen Harnstoff sind neben diesem secundären Ammonium zwei Atome Wasserstoff mit dem Stickstoff verbunden, in den abgeleiteten Harnstoffen befinden sich Alkoholradicale an Stelle derselben. Die Isomerie des zwar noch nicht mit Sicherheit bekannten Carbamids und des Harnstoffs spricht sich hiernach deutlich in folgenden Formeln aus: Carbamid: $\left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} N \\ N \end{bmatrix}$; Harnstoff: $\left.\begin{matrix} [(C_2O_2)'', H_2]N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Wenn in diesem Carbamid zwei Atome Phenyl an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff treten, so resultirt obiges Carbanilid, und in gleicher Beziehung würde zu dem Harnstoff der noch unbekannte Diphenylharnstoff stehen, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Carbamid . . . . . $\left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} N \\ N \end{bmatrix}$; Carbanilid . . . . $\left.\begin{matrix} (C_2O_2)'' \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} N \\ N \end{bmatrix}$;

Harnstoff: $\left.\begin{matrix} [(C_2O_2)''H_2]N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$; Diphenylharnstoff: $\left.\begin{matrix} [(C_2O_2)''H_2]N \\ (C_{12}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$.

Die Umsetzung der Elemente des Carbamids zu Harnstoff ist augenscheinlich ganz ähnlicher Natur, wie die des Hydrobenzamids in Amarin (vergl. S. 169). Wenn das Hydrobenzamid sich eben so leicht und zwar auch gleich im Augenblicke seiner Entstehung in Amarin verwandelte, wie das Carbamid und das wiederum isomere cyansaure Ammoniumoxyd in

Harnstoff übergehen, so würden wir aller Wahrscheinlichkeit nach das Hydrobenzamid eben so wenig kennen, wie die letzteren beiden. Offenbar hat das Carbanilid eine grössere Stabilität als das Carbamid, und ist demnach die Umlagerung seiner Bestandtheile zu Diphenylharnstoff schwieriger zu bewirken. Es bleibt durch Versuche noch zu ermitteln, ob und unter welchen Verhältnissen diese Umwandlung erfolgt.

Toluylsäure.

Tolylkohlensäure. Sie ist das zweite Glied in der homologen Reihe der aromatischen Säuren, im Jahre 1847 von Noad entdeckt.

Zusammensetzung: $HO . C_{16}H_7O_3 = HO.(C_{14}H_7)[C_2O_2]O$. Sie ist isomer mit dem benzoësauren Methyloxyd und dem Anissäurealdehyd.

Die Toluylsäure [1]) krystallisirt beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in Nadeln; aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren als schwere weisse käsige Masse gefällt, die aus mikroskopischen Krystallnadeln besteht. Sie ist im Zustande vollkommener Reinheit geruch- und geschmacklos; die nicht völlig reine Säure hat einen eigenthümlich widerlichen Geruch, der entfernt an Bittermandelöl erinnert. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser in reichlicher Menge löslich. Holzgeist, Alkohol und Aether lösen sie fast in jedem Verhältnisse. Sie schmilzt beim Erhitzen, jedoch erst über 100°C., und sublimirt ohne Zersetzung in schönen Nadeln.

Die Toluylsäure bildet sich wahrscheinlich neben Oxalsäure durch anhaltendes Erhitzen von Cymol (Bd. I, S. 495) mit stark verdünnter Salpetersäure. Gewöhnliche Salpetersäure wird mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und 1 Pfund dieser verdünnten Säure mit $^1/_4$ Pfund Cymol in einer grossen, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte mehrere Tage hindurch wiederholten Destillationen unterworfen. Die Oxydation geht ruhig und langsam von Statten, das Oel färbt sich zuerst durch Absorption von Stickoxydgas blau, hernach dunkelgelb; nachdem es zwanzig bis dreissig Male in die Retorte zurückgegossen ist, wird es schwer und zähe und sinkt endlich auf den Boden der Retorte. Die Operation ist vollendet, sobald auf der in der Vorlage verdichteten Flüssigkeit keine Oeltropfen mehr sichtbar sind, sondern weisse Krystalle schwimmen. Beim Erkalten füllt sich dann die Retorte mit weissen Krystallen. Kraut empfiehlt die während der Operation ausgeschiedene Toluylsäure von Zeit zu Zeit zu entfernen und der weiteren Einwirkung der Salpetersäure zu entziehen, um die Bildung von Nitrotoluylsäure zu vermeiden. Je schwächer die Salpetersäure ist und je länger man zu destilliren hat, desto reiner wird die Toluylsäure.

[1]) Noad, Annalen der Chemie Bd. 63, S. 289. — [2]) Kraut, Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. 6, S. 383.

Die so gewonnene rohe Toluylsäure ist meist noch mit einer gelben harzartigen Substanz verunreinigt, von der man sie durch Kochen mit Kalkmilch befreien kann. Aus dem klaren Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure die Toluylsäure meist ganz farblos nieder. Um etwa beigemengte Nitrotoluylsäure davon zu befreien, benutzt man zweckmässig die Schwerlöslichkeit des nitrotoluylsauren Baryts in kaltem Wasser, welches den toluylsauren Baryt sehr leicht löst.

Beim Erhitzen mit Kalkhydrat zerfällt die Toluylsäure, der Benzoësäure analog, in Toluol und Kohlensäure. — Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird sie in Nitrotoluylsäure verwandelt. — Innerlich genommen, assimilirt sie wie die Benzoësäure, Amidoessigsäure, und findet sich hernach im Harn als Tolursäure wieder, welche der Hippursäure homolog ist.

Von den Salzen der Toluylsäure sind folgende dargestellt (Noad).

Das toluylsaure Kali, durch Neutralisation der Säure mit Kalilauge erhalten, krystallisirt schwer in kleinen Nadeln. — Das Natronsalz ist noch löslicher im Wasser, und nicht krystallisirt erhalten. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Prismen.

Toluylsaurer Baryt: $BaO . C_{16}H_7O_3$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser erhalten. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt ist, scheidet sich das Salz nach dem Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit undeutlich krystallinisch ab. — Das Kalksalz krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in langen glänzenden Nadeln.

Toluylsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{16}H_7O_3$, fällt beim Vermischen der neutralen wässerigen Lösung des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd mit hellblauer Farbe, dem benzoësauren Kupfer sehr ähnlich, nieder. Es ist nur wenig in Wasser, dagegen leicht und mit tief blauer Farbe in Ammoniak löslich.

Toluylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{16}H_7O_3$, ist ein in kaltem Wasser wenig löslicher, weisser käsiger Niederschlag; entsteht durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Von kochendem Wasser wird es gelöst, und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln aus.

Toluylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{16}H_7O_3$. Wird die Auflösung der Toluylsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, darauf destillirt, und nachdem zwei Drittheile übergegangen sind, der Rückstand mit Wasser vermischt, so scheidet sich das erzeugte toluylsaure Aethyloxyd im noch unreinen Zustande als schweres, schwarzes Oel ab. Dasselbe wird durch Digeriren mit Ammoniak von beigemengter freier Säure befreit, darauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Der so gereinigte Toluylsäureäther ist eine farblose, dem Benzoë-

säureäther ähnlich, aromatisch riechende Flüssigkeit von etwas bitterem Geschmack. Er siedet bei nahezu 228° C.

Toluylsaures Phenyloxyd: $C_{12}H_5O . C_{16}H_7O_3$. Geht bei der trockenen Destillation der später zu beschreibenden Salicyl-Toluylsäure als farbloses, im Halse der Retorte und der Vorlage erstarrendes Oel über, welches man durch kurzes Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge von noch beigemengtem Phenyloxydhydrat und Toluylsäure befreit. Die nach dem Erkalten erstarrte Verbindung wird abgepresst, mit Aetherweingeist abgewaschen und aus diesem umkrystallisirt. Man erhält sie dann in perlglänzenden weissen Blättchen, von schwach geraniumartigem Geruch; sie ist überhaupt dem S. 67 beschriebenen benzoësauren Phenyloxyd sehr ähnlich. Es schmilzt bei 71° C.

Alphatoluylsäure. Mit diesem Namen hat unlängst Strecker [1]) eine jener Toluylsäure isomere, aber in mehreren Eigenschaften wesentlich abweichende Säure genannt, welche identisch mit derjenigen zu sein scheint, welche Cannizaro [2]) schon früher aus dem Benzylcyanür dargestellt hatte. Sie weicht nach Strecker hauptsächlich in folgenden Punkten von der vorhin beschriebenen Toluylsäure ab. Sie krystallisirt stets in breiten Blättern, die Toluylsäure immer in feinen Nadeln. Erstere schmilzt bei 76,5° C., letztere weit über 100° C.; jene wird durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Braunstein unter Bildung von Bittermandelöl zerstört; an dieser ist ein solches Verhalten nicht beobachtet.

Strecker hat die Alphatoluylsäure aus der Vulpinsäure dargestellt, welche in der *Cetraria vulpina* enthalten ist. Wird dieselbe mit warm gesättigtem Barytwasser gekocht, so zerlegt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure, Methylalkohol und Alphatoluylsäure. Wird dann die vom oxalsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit nach gehöriger Concentration mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die Alphatoluylsäure als reichlicher Niederschlag in krystallinischen Blättern ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Alkohol oder Aether gereinigt, zeigt sie folgende Eigenschaften.

Sie bildet farblose, breite, sehr dünne Blätter, welche einzeln als spitze Rhomben erscheinen, schön irisiren und mit der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit haben. Sie hat 1,3 specif. Gewicht, schmilzt bei 76,5° C. und dehnt sich beim Schmelzen beträchtlich aus. Beim Erhitzen und zwar schon unter 100° C. verbreitet sie zum Husten reizende Dämpfe. Sie siedet bei 262° C. (corr. 265,5° C.) und destillirt unverändert über. — Sie wird von kaltem Wasser wenig, dagegen reichlich von kochendem Wasser gelöst, worin der Ueberschuss der Säure schmilzt. Auch scheidet sie sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten anfangs flüs-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 113, S. 64.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 45, S. 473.

sig aus, bis die Temperatur unter ihren Schmelzpunkt gesunken ist. Von Alkohol und Aether wird sie in grosser Menge gelöst. Letzterer nimmt sie aus der wässerigen Lösung beim Schütteln auf.

Ihre Verbindungen mit den Alkalien, mit Kalk und Baryt sind wegen ihrer Löslichkeit schwer zu krystallisiren. Die wässerige neutrale Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen hellgrünen amorphen Niederschlag, auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd entstehen feine farblose Blättchen von der Zusammensetzung: $AgO . C_{16}H_7O_3$, die sich beim Kochen lösen, und beim Erkalten wieder krystallinisch abscheiden.

Eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali verändert sie nicht; aber bei Anwendung einer nur mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure färbt sich ein solches Gemisch beim Kochen grün und giebt den Geruch nach bitteren Mandeln aus. Wird sie mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein gekocht, so bildet sich Kohlensäure, Ameisensäure, Benzoësäure und Benzoëaldehyd.

Fünffach Chlorphosphor wandelt die Alphatoluylsäure in das betreffende Chlorid: $C_{16}H_7O_2, Cl$ um, welches beim Erhitzen als schwere, farblose, rauchende Flüssigkeit zuletzt übergeht. Beim Vermischen dieser Chlorverbindung mit warmem wässerigem Ammoniak fällt das Amid der Alphatoluylsäure in röthlichen Krystallschuppen nieder, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos erhalten werden.

Die Alphatoluylsäure löst sich in rauchender Salpetersäure beim Erwärmen unter vorübergehender rother Färbung auf; beim Erkalten scheidet sich Nitroalphatoluylsäure in farblosen Krystallnadeln aus; diese giebt mit Alkalien gelblich gefärbte Salze.

Wird das Bd. I, S. 484 beschriebene Tolylchlorid, welches Cannizaro aus dem Toluol durch Behandlung mit Chlorgas dargestellt hat, mit concentrirter alkoholischer Lösung von Cyankalium gekocht, so bildet sich, unter Ausscheidung von Chlorkalium, Tolylcyanid, welches, nachdem der grösste Theil des Alkohols abdestillirt ist, in der oberen von den beiden zurückbleibenden Flüssigkeitsschichten enthalten ist. Kocht man dieselbe anhaltend und so lange, bis kein Ammoniak mehr ausgegeben wird, mit concentrirter wässriger Kalilauge, vermischt dann mit Wasser, wodurch eine Trübung entsteht, und versetzt die abfiltrirte Salzlösung nach gehöriger Concentration durch Eindampfen mit Salzsäure, so fällt eine Säure von der Zusammensetzung der Toluylsäure nieder, welche alle Eigenschaften der Alphatoluylsäure theilt.

Durch blosses Umkrystallisiren aus Aether ist sie nicht völlig rein zu erhalten. Um dies zu erreichen, bindet man sie an Baryt, und fällt sie aus der mässig concentrirten klaren Salzlösung mit Säure wieder aus, welche Operation nöthigenfalls noch einmal zu wiederholen ist. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildet sie weisse Nadeln, oder kleine perlmutterglänzende Blättchen; sie schmilzt unter 100° C., destillirt bei höherer Temperatur unverändert, aber lässt sich nicht wie die

Benzoësäure und die aus Cymol bereitete Toluylsäure sublimiren, weil sie bei ihrer leichten Schmelzbarkeit vor dem Krystallisiren immer erst flüssige Form wieder annimmt.

Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie die der Toluylsäure. — Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisse käsige Masse nieder; es ist in heissem Wasser löslich, und krystallisirt beim Erkalten desselben aus.

Von Strecker ist bereits die Frage aufgeworfen, welche der beiden Säuren, seine Alphatoluylsäure oder die aus Cymol bereitete Verbindung die der Benzoësäure wirklich homologe Säure sei. Strecker ist auf Grund der Aehnlichkeit der Alphatoluylsäure mit der Benzoësäure geneigt, diese dafür anzusprechen. Mir scheint im Gegentheil die Noad'sche Toluylsäure das eigentliche zweite Glied in der Reihe der aromatischen Säuren zu sein. Der Umstand, dass die Alphatoluylsäure, der Benzoësäure gleich in Blättchen, die Toluylsäure aus Cymol aber in Nadeln krystallisirt, ist allein von geringem Belange, da bekannt ist, wie verschieden die Krystallisationen eines und desselben Körpers oft ausfallen, je nach der Concentration der Lösung, je nach dem sie rascher oder langsamer erkaltet und je nach dem Zustande grösserer oder geringerer Reinheit. Eine Beobachtung namentlich steht mit der Annahme, dass die Alphatoluylsäure das eigentliche zweite Glied in der Reihe der aromatischen Säuren sei, in starkem Widerspruch, nämlich die verhältnissmässig grosse Leichtschmelzbarkeit. Man weiss zwar, dass bei den aromatischen und den verwandten, der Salicylsäure homologen Säuren die Schmelztemperaturen [1]) nicht wie bei den festen fetten Säuren mit der Zunahme der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome steigen, sondern im Gegentheil herabgehen, aber darum bleibt es immer noch höchst unwahrscheinlich, dass, während die Benzoësäure bei 121° C. und die Cuminsäure bei 115° C. schmilzt, eines der beiden dazwischen liegenden Glieder den auffallend niederen Schmelzpunkt von 76° C. habe, zumal bis jetzt nur beobachtet ist, dass die Abnahme der Schmelzpunkte im umgekehrten Verhältniss zum Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nicht sprungweise, sondern stufenweise Statt hat.

Nachdem ich unlängst in Gemeinschaft mit Lautemann [2]) gefunden habe, dass neben der Benzoësäure noch eine gleich zusammengesetzte und in manchen Punkten sehr ähnliche, aber doch ganz bestimmt verschiedene Säure, die Salylsäure, existirt, liegt die Vermuthung nahe, dass die Toluylsäure und Alphatoluylsäure in einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen mögen, und dass die Alphatoluylsäure, welche eben so wie die Salylsäure beim Auflösen in Wasser kurz vor dem Sieden desselben unter Wasser schmilzt, vielleicht die der Salylsäure wirklich homologe Säure sei.

---

[1]) Kolbe und Lautemann, Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 204 und 206.
[2]) Daselbst S. 187.

Indessen ist auch dieser Annahme der überaus niedrige Schmelzpunkt der Alphatoluylsäure nicht günstig. Denn da die Salylsäure in trocknem Zustande fast genau den Schmelzpunkt der Benzoësäure hat, so wird voraussichtlich auch die nächst homologe Säure nicht bei einer Temperatur schmelzen, welche so viel tiefer liegt, als die Schmelztemperatur der isomeren Toluylsäure.

Ich will hier noch eine andere Vermuthung über die Natur der Alphatoluylsäure aussprechen, welche sich mir durch eine eben gemachte neue Erfahrung über die Schmelzpunkte von Säuregemischen aufdrängt. — Gleichwie die Mischungen von zwei festen fetten Säuren in gewissen Mischungsverhältnissen bei Temperaturen schmelzen, welche tiefer liegen, als die Schmelztemperatur des am leichtesten schmelzenden Gemengtheils, so zeigen sich, wie zu erwarten stand, auch bei den Gemengen der aromatischen Säuren ähnliche und zum Theil noch viel beträchtlichere Differenzen. Mischt man nämlich die bei 121° C. schmelzende Benzoësäure mit Zimmtsäure, welche bei 129° C. schmilzt, in dem Verhältniss von etwa 2 Aeq. der ersteren zu 1 Aeq. der letzteren, so hat man ein Säuregemisch, welches ziemlich homogen, aber ganz verschieden von der Benzoësäure wie auch von der Zimmtsäure krystallisirt, dessen heiss gesättigte wässrige Lösung beim Erkalten anfangs ganz milchig wird, welche Eigenschaft weder die Benzoësäure noch die Zimmtsäure hat, und welches weit unter 100° C. schmilzt.[1])

Hiernach halte ich es für möglich, dass auch Strecker's Alphatoluylsäure ein Gemenge sein mag, vielleicht von Toluylsäure mit Benzoësäure und der noch nicht dargestellten Säure: $HO . C_{18} H_9 O_3$, welche letztere beide, zu gleichen Atomen gemischt, genau die Zusammensetzung der Toluylsäure haben. Grade der auffallend niedere Schmelzpunkt scheint dafür zu sprechen, dass darin drei Säuren enthalten sind, da, wie Heintz bei den fetten Säuren nachgewiesen hat, eine dritte Säure den Schmelzpunkt eines Säuregemisches selbst dann noch weiter herabdrückt, wenn sie selbst weniger leicht schmilzt, als einer der Bestandtheile des ersten Gemisches. — Die aus der Vulpinsäure durch Kochen mit Baryt sich bildende flüchtige Säure verdient von diesem Gesichtspunkte aus aufs Neue untersucht zu werden.

Zu Gunsten der eben ausgesprochenen Vermuthung spricht ganz besonders noch der Umstand, dass die von Cannizaro aus dem Tolylcyanür dargestellte Säure mit Strecker's Alphatoluylsäure, besonders bezüglich des Schmelzpunktes grosse Aehnlichkeit hat. Zur Darstellung des Tolylchlorürs und Tolylcyanürs ist nämlich von Cannizaro die bei der Rectification des käuflichen Benzols zwischen 108° und 115° C. übergehende Portion benutzt, welche neben Toluol jedenfalls noch Benzol und Xylol beigemengt enthielt. Das daraus bereitete Chlorid war zwar

[1]) Jenes Säuregemisch hat zufällig annähernd die procentische Zusammensetzung der Toluylsäure, nur einen etwas geringeren Wasserstoffgehalt.

durch fractionirte Destillation auf eine ziemlich constante Siedetemperatur von 175° und 176° C. gebracht worden, allein dieser Portion konnte immerhin und um so eher noch Benzylchlorid und Xylylchlorid beigemengt sein, als bei den Chloriden die Siedepunktsdifferenzen nicht so regelmässig sind, als bei anderen verwandten Körpern. So hat, um hierzu nur ein Beispiel anzuführen, der Chlorpropionsäureäther fast genau den Siedepunkt, welcher dem Monochloressigäther zukommt. Aus der Annahme, dass jenem zwischen 175° und 176° C. siedenden Tolylchlorid noch kleine und annähernd äquivalente Mengen von Benzyl- und Xylylchlorid beigemischt gewesen seien, würde folgen, dass das mittelst Cyankalium daraus gewonnene Product die Cyanüre sämmtlicher drei Radikale enthalten habe, und dass die daraus durch Kochen mit Kalilauge von Cannizaro dargestellte Toluylsäure noch durch Benzoësäure und die aromatische Säure mit 18 Atomen Kohlenstoff verunreinigt gewesen sei.

Jodtoluylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{16}(H_6, J) O_3 = HO . C_{14}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ J \end{matrix}\right\}[C_2O_2,] O.$

Diese von Griess[1]) entdeckte Säure zeigt in allen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der S. 77 beschriebenen Jodbenzoësäure. Sie krystallisirt in dünnen weissen Blättchen oder Nadeln von starkem Perlmutterglanz, ist geruch- und geschmacklos, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich, schmilzt über 100° C. und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt in schönen Nadeln.

Zu ihrer Darstellung dient die weiter unten beschriebene Doppelsäure, die Diazotoluyl-Amidotoluylsäure. Dieselbe zerlegt sich bei gelindem Erwärmen mit wässriger Jodwasserstoffsäure unter Stickgasentwickelung in Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure und Jodtoluylsäure, welche letztere sich alsbald röthlich gefärbt abscheidet. Sie wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen und aus sehr verdünntem heissem Weingeist umkrystallisirt. Die Zersetzung erfolgt ganz im Sinne der S. 78 gegebenen Gleichung.

Von den Salzen hat Griess das Silbersalz: $AgO . C_{16}(H_6, J) O_3$ dargestellt; es ist ein weisses amorphes Pulver, fällt beim Vermischen der neutralen wässrigen Lösung der Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd nieder.

Nitrotoluylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{16}(H_6, NO_4) O_3 = HO . C_{14}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Sie bildet sich in kleiner Menge fast immer beim anhaltenden Kochen von Cymol mit verdünnter Salpetersäure (s. S. 214). In reichlicher Menge

1) Privatmittheilung.

erhält man dieselbe, wenn man Cymol in erhitzte, höchst concentrirte Salpetersäure tropfenweise einträgt, und die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit so lange kocht, als noch rothe Dämpfe sich bilden. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der gebildeten Nitrotoluylsäure krystallinisch aus; die ganze Menge derselben wird erst durch Vermischen mit Wasser abgeschieden. Sie wird durch Waschen mit Wasser, Anflösen in Ammoniak, wobei eine kleine Menge öliger Materien ungelöst zurück bleibt, Fällen mit Salzsäure, und Umkrystallisiren aus heissem, Thierkohle enthaltendem Alkohol gereinigt.

Die Nitrotoluylsäure bildet schöne rhombische Prismen von blassgelber Farbe; sie ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Alkohol löslich. — Es gelingt nicht, sie durch Erhitzen mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in Dinitrotoluylsäure zu verwandeln. — Durch Schwefelammonium wird sie in Amidotoluylsäure übergeführt.

Das nitrotoluylsaure Kali krystallisirt bei seiner Leichtlöslichkeit in Wasser nur schwierig in kleinen Nadeln. Das Natronsalz ist nicht krystallisirt erhalten. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln. Es zerlegt sich ausserordentlich leicht, und verliert schon beim Kochen mit Thierkohle seinen ganzen Ammoniakgehalt.

Nitrotoluylsaurer Baryt: $BaO . C_{16}(H_6, NO_4) O_3$, scheidet sich beim Vermischen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium als weisser käsiger Niederschlag aus; ist in heissem Wasser löslich, und schiesst daraus beim Erhalten in schönen sternförmig vereinigten Krystallen an, welche beim Trocknen Glanz annehmen. — Das Strontiansalz ist dem vorigen sehr ähnlich, und bildet noch grössere Krystalle.

Nitrotoluylsaurer Kalk: $CaO . C_{16}(H_6, NO_4) O_3$, schlägt sich durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorkalium als weisse Krystallmasse nieder; ist in Wasser leichter löslich als die Barytverbindung, und krystallisirt daraus als ein Haufwerk von schiefen rhombischen Säulen.

Nitrotoluylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{16}(H_6, NO_4) O_3$, wird aus dem Ammoniaksalz durch salpetersaures Silberoxyd als käsiger, dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag gefällt, ist in siedendem Wasser in reichlicher Menge löslich, und scheidet sich beim Erkalten in federartigen Krystallen ab. Von Alkohol wird es nur wenig gelöst. — Das Kupfersalz, welches aus der vollkommen neutralen Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd niederfällt, ist eine basische Verbindung.

Nitrotoluylsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{16}(H_6, NO_4) O_3$. Eine Auflösung der Nitrotoluylsäure in Holzgeist wird mit Salzsäure gesättigt und destillirt, bis das Destillat auf Zusatz von Wasser anfängt,

sich milchig zu trüben. Das in grosser Menge in der Retorte zurückbleibende schwarze Oel, welches das nitrotoluylsaure Methyloxyd aufgelöst enthält, wird zur Entfernung der fremdartigen Gemengtheile mit Wasser gewaschen, worauf es nach einigen Stunden zu einer schwarzen schmierigen Masse erstarrt, und diese alsdann mit starker Salpetersäure einige Minuten lang im Sieden erhalten. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich der Aether in gelben klaren Oeltropfen ab, die man zur Entfernung etwa frei gewordener Säure mit Ammoniak wäscht. Dieses Oel erstarrt dann bald wieder krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Aether wird die Verbindung rein erhalten. Sie riecht ziemlich angenehm, lässt sich für sich nicht unverändert destilliren; beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sie sich langsam mit den Wasserdämpfen, und setzt sich aus dem Destillat nach mehreren Tagen in prachtvollen, sternförmig vereinigten Nadeln ab.

Nitrotoluylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{16}(H_6,NO_4)O_3$. — Wird wie die vorige Verbindung dargestellt, und bleibt in der Retorte als schweres gelbes Oel zurück, welches beim Ausgiessen krystallinisch erstarrt. Durch Behandlung mit kohlensaurem Kali, Waschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es lichtgelbe Krystalle von angenehmem Geruch. Es schmilzt unter 100° C. zu einer klaren Flüssigkeit, welche hernach sehr langsam wieder erstarrt. — Durch Kochen mit Kalilauge wird es, wie auch jene Methylverbindung, zerlegt.

Amidotoluylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{16}(H_6,H_2N)O_3 = HO . C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$.

Die Amidotoluylsäure ist in ihren Eigenschaften der Amidobenzoësäure ausserordentlich ähnlich [1]). Auch entsteht sie auf dieselbe Weise, wie jene, aus der Nitrotoluylsäure, am besten durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark ammoniakalische wässrige Lösung der Nitrosäure bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn nach 12 Stunden eine reichliche Menge Schwefel ausgeschieden ist, und die Flüssigkeit noch nach Schwefelammonium riecht, wird die Lösung abfiltrirt, durch Eindampfen vom Schwefelammonium befreit und eingeengt, nochmals klar filtrirt und mit Essigsäure versetzt. Die ausgefällte Amidotoluylsäure wird dann, wie S. 85 angegeben, weiter gereinigt. Ihr Verhalten gegen salpetrige Säure findet sich bei der Diazotoluyl-Amidotoluylsäure besprochen.

Chlorwasserstoff-Amidotoluylsäure: $HO . C_{16}(H_6, H_2N)O_3, HCl$ entsteht durch directe Vereinigung der Amidotoluylsäure mit

---

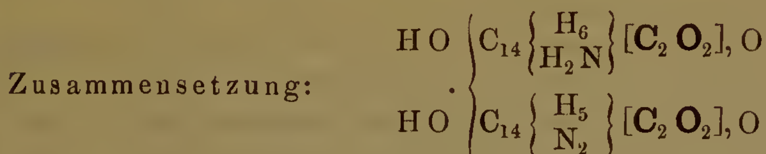
[1]) Cahours, Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 17.

Chlorwasserstoff. Sie ist in kaltem salzsäurehaltigem Wasser wenig löslich, löslicher beim Kochen, und scheidet sich aus dieser heissen Lösung beim Erkalten in kleinen perlmutterglänzenden Nadeln ab. Alkohol löst sie leichter als Wasser.

Man erhält sie neben Chlortoluylsäure auch aus der Diazotoluyl-Amidotoluylsäure durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure. Aus der nämlichen Verbindung entsteht mittelst Jodwasserstoffsäure die Jodwasserstoff-Amidotoluylsäure.

Das Platindoppelsalz: $HO . C_{16}(H_6, H_2N)O_3, HCl + PtCl_2$ bildet sich leicht durch Erhitzen eines Gemenges von Amidotoluylsäure, Salzsäure und Platinchlorid mit Alkohol. Bei Siedhitze löst sich Alles auf, und beim Verdunsten krystallisirt die Doppelverbindung in rothbraunen Nadeln.

Diazotoluyl-Amidotoluylsäure.



Zusammensetzung: $$\left.\begin{matrix} HO \\ . \\ HO \end{matrix}\right\{ \begin{matrix} C_{14}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ H_2N \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O \\ C_{14}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ N_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O \end{matrix}$$

Darstellung und Eigenschaften dieser ebenfalls von Griess [1]) entdeckten Doppelsäure sind denen der S. 94 beschriebenen Diazobenzoë-Amidobenzoësäure nahezu gleich. Man leitet einen Strom salpetriger Säure in eine kalte gesättigte alkoholische Lösung der Amidotoluylsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses von salpetriger Säure, oder man erwärmt die Amidosäure mit einer alkoholischen Lösung von Salpeteräther, durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol erhalten. In beiden Fällen scheidet sich die Doppelsäure in gelben mikroskopischen Krystallen aus, die sich durch Waschen mit Alkohol leicht vollständig rein erhalten lassen. Sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Säuren lösen sie in der Wärme unter Zersetzung; Alkalien, sowohl kaustische, wie kohlensaure, nehmen sie bei gewöhnlicher Temperatur unverändert auf, beim Erwärmen der Lösungen erfolgt Zersetzung unter reichlicher Ausgabe von Stickgas. — Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft sie und verbrennt schlieslich vollständig mit russender Flamme. Ihr Verhalten gegen die Wasserstoffsäuren ist ganz analog der der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Dieselben bewirken eine Spaltung der Doppelsäure; das eine Glied derselben, die Amidotoluylsäure, tritt mit der Wasserstoffsäure in chemische Verbindung, das andere Glied, die Diazotoluylsäure, tauscht ihre beiden Stickstoffatome gegen die Elemente der Wasserstoffsäure aus, und so erhält man leicht die Chlor-, Brom- und Jodtoluylsäure.

---

[1]) Privatmittheilung.

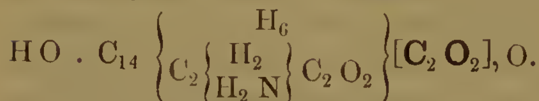
Salpetersäure verwandelt die Doppelsäure unter Entbindung von Stickgas in eine gelbe krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure, welche muthmasslich nach der Formel: $2HO.C_{16}(H_3,(NO_4)_3)O_4$ zusammengesetzt ist. — Salpetrige Säure wirkt auf die in Wasser vertheilte Doppelsäure in der Weise weiter zersetzend ein, dass untersalpetersäurehaltige Derivate der Oxytoluylsäure entstehen. Leitet man aber zu der in Alkohol suspendirten Doppelsäure salpetrige Säure, so entsteht unter reichlichster Stickstoffentwickelung eine stickstofffreie Säure, vielleicht die der Salylsäure (s. d. S. 243) homologe, mit der Toluylsäure isomere Verbindung: $HO.C_{16}H_7O_3$.

Auch die Salze der Diazotoluyl-Amidotoluylsäure sind denen der entsprechenden Benzoëverbindung sehr ähnlich. Das Kali-Natron- und Ammoniaksalz scheiden sich aus ihren kalt bereiteten Lösungen beim Abdampfen im luftverdünnten Raume undeutlich krystallinisch ab. Beim Erwärmen der Lösungen zersetzen sie sich in Stickgas, Amidotoluylsäure und einen rothen amorphen Körper von der Zusammensetzung der wasserfreien Oxytoluylsäure: $C_{16}H_7O_5$.

Durch Fällen der wässrigen Lösung der Ammoniakverbindung mit Chlorbaryum scheidet sich das Barytsalz der Doppelsäure als gelblicher, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag ab. — Das Silbersalz ist ein gelbrother sehr voluminöser Niederschlag.

Tolursäure.

Amidoacetoxyl-Toluylsäure. Sie ist die Hippursäure der Toluylsäure. — Zusammensetzung: $HO.C_{20}H_{10}NO_5 =$



$$HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\\ H_6\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$$

Die Tolursäure[1]) krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen glas- oder perlmutterglänzenden Blättchen, die dem rhombischen System angehören. Sie ist vollkommen geruchlos, schmilzt zwischen 160° und 165° C., und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt, unter Ausgabe aromatisch riechender Dämpfe. Kochender Alkohol löst sie in jedem Verhältnisse und auch kalter Alkohol in ziemlicher Menge auf. In kaltem Wasser ist sie wenig, in siedendem dagegen in grosser Menge löslich.

Sie entsteht aus der Toluylsäure beim Durchgang durch den Körper grade so, wie die Benzoësäure zu Hippursäure wird. Jene lässt sich in Dosen von mehreren Grammen zur Zeit innerlich nehmen ohne bemerkbare Wirkung auf den Organismus. Aus dem Harn wird die gebildete Tolursäure nachher am besten auf die Weise gewonnen, dass man denselben zur Syrupdicke verdampft, dann mit Alkohol auszieht, die alkoholische Lösung unter Zusatz von Oxalsäure wieder verdunstet, und den

[1]) Kraut, Annalen der Chemie, Bd. 97. S. 360.

Rückstand mit alkoholhaltigem Aether behandelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende krystallinische Säure ist noch gelblich gefärbt und mit Oxalsäure verunreinigt. Durch Kochen mit kohlensaurem Kalk und mehrmaliges Umkrystallisiren des gelösten Kalksalzes und schliesslich durch Abscheidung mit Salzsäure erhält man die Tolursäure ungefärbt; sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollends gereinigt.

Die Tolursäure löst sich in rauchender Salzsäure und krystallisirt unverändert aus, wenn man diese Lösung nach kurzem Sieden erkalten lässt. Wird sie aber unter Ersatz der sich verflüchtigenden Säure mehrere Stunden mit Salzsäure gekocht, so zerlegt sie sich in Toluylsäure und Amidoessigsäure.

Sie wird von den Alkalien gelöst, und zersetzt beim Sieden die kohlensauren Erden. Das Natronsalz krystallisirt in fedrigen Nadeln.

Der tolursaure Baryt: $BaO . C_{20}H_{10}NO_5 + 5 HO$, wird durch Kochen von Tolursäure mit kohlensaurem Baryt erhalten, krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in mikroskopischen Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat es noch 5 Atome Krystallwasser.

Der tolursaure Kalk: $CaO . C_{20}H_{10}NO_5 + 3 HO$, ebenso dargestellt, bildet lange schmale, der Länge nach gestreifte plattenförmige Krystalle; sie sind sehr weich und seideglänzend, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Bei 120° C. verliert das Salz sein Krystallwasser.

Tolursaures Silberoxyd: $AgO . C_{10}H_{10}NO_5$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des Kalksalzes und von salpetersaurem Silberoxyd weiss nieder, löst sich reichlich in siedendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen ab.

Das Aldehyd und Aceton der Toluylsäure sind zur Zeit noch unbekannt. — Auch die um zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff reichere Säure, das dritte Glied in der homologen Reihe der aromatischen Säuren ist noch nicht dargestellt.

Tolnylsäurechlorid.

Zusammensetzung: $C_{16}H_7O_2Cl = (C_{14}H_7)[C_2O_2], Cl$.

Man erhält es wie das Chlorbenzoyl durch Destillation äquivalenter Gewichtsmengen von Toluylsäure und fünffach Chlorphosphor, welchen letzteren man am besten ein wenig im Ueberschuss anwendet. Aus dem Destillat wird durch fractionirte Destillationen das bei 215° C. siedende Toluylsäurechlorid leicht rein gewonnen.

Es ist eine farblose, in Wasser untersinkende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, hat 1,175 specif. Gewicht, siedet zwischen 214° und 216° C. Es wird von Wasser rasch in Salzsäure und Toluylsäure zersetzt. Alkohol erzeugt damit toluylsaures

Aethyloxyd. Beim Zusammenreiben mit trocknem kohlensaurem Ammoniak verwandelt es sich in Toluylamid: $C_{16}H_7O_2, H_2N$ (Cahours [1]).

Cuminsäure.

Cumylkohlensäure. — Zusammensetzung: $HO \, . \, C_{20}H_{11}O_3 = HO \, . \, (C_{18}H_{11})[C_2O_2], O$.

Die Cuminsäure [2]) krystallisirt in weissen rhombischen Säulen, ist geschmacklos, riecht schwach nach Wanzen, schmilzt bei 115° C., siedet über 250° C. Sie lässt sich leicht und unzersetzt in schönen langen Nadeln sublimiren. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, und auch in kochendem Wasser nur wenig löslich, leichter löslich aber, wenn das Wasser Salpetersäure enthält. Alkohol und Aether lösen sie leicht, warmer Eisessig in jedem Verhältniss.

Die Cuminsäure kann aus dem Cymyloxydhydrat (s. d. Bd. I, S. 493) durch anhaltendes Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kalihydrat, auch durch Oxydiren mittelst Salpetersäure gewonnen werden. Am zweckmässigsten bedient man sich zu ihrer Darstellung des in dem Römisch-Kümmelöl mit Cymol gemengten Cuminaldehyds, indem man dieses oder gleich das Römisch-Kümmelöl selbst in eine tubulirte Retorte auf schmelzendes Kalihydrat tropfen lässt. Unter Wasserstoffgasentwickelung bildet sich dann cuminsaures Kali, in letzterem Falle verflüchtigt sich das Cymol des Kümmelöls unverändert. Die Umwandlung geht so rasch vor sich, dass man sich nach Gerhardt in einer Stunde leicht zwei Pfunde Cuminsäure bereiten kann, zumal wenn man das Cymol nicht condensiren und gewinnen will. Die gebildete Salzmasse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, die obenauf schwimmende geringe Menge Cymol mit einer Pipette entfernt, und dann mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss versetzt. Die Cuminsäure fällt in weissen oder gelblichen Flocken nieder, die man auf einem Filter sammelt, auswäscht, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wie durch Sublimation reinigt. — Die Oxydation des Cuminaldehyds lässt sich auch noch durch andere Mittel, namentlich durch Kochen mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligen. Letztere Mischung bewirkt aber zugleich noch eine weiter gehende Zersetzung, wodurch die Cuminsäure in Insolinsäure übergeht [3]).

Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird die Cuminsäure in Nitrocuminsäure, durch Erhitzen mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure in Dinitrocuminsäure verwandelt. — Fünffach Chlorphosphor erzeugt damit Phosphoroxychlorid und Cuminsäurechlorid.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 108, S. 316.

[2]) Gerhardt und Cahours, Annales de Chim. et de Phys., [3]. Bd. 1. S. 70; auch in Annalen der Chemie, Bd. 38, S. 76. — Persoz, Annalen der Chemie, Bd. 44, S. 311.

[3]) Hofmann, Annalen der Chemie, Bd. 97, S. 197.

An starke Basen gebunden, wird sie durch Phosphoroxychlorid beim Erhitzen in Cuminsäureanhydrid umgewandelt. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Cumol. — Innerlich genommen, geht sie unverändert in den Harn über.

Wasserfreie Cuminsäure[1]) (Cuminsäureanhydrid): $(C_{18}H_{11})[C_2O_2],O$. Man gewinnt sie durch Erhitzen äquivalenter Mengen (gleicher Gewichtstheile) von trockenem cuminsaurem Natron und Cuminsäurechlorid in einem Kolben, bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterem. Es resultirt eine syrupartige Masse, aus welcher man durch gelindes Erwärmen zuerst das Chlornatrium auszieht. Das rückständige Oel behandelt man dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wäscht es hinterher mit Wasser und schüttelt es darauf mit wasserfreiem Aether. Die ätherische Lösung ist gewöhnlich milchig, und scheidet beim Verdunsten etwas Chlornatrium ab, welches von Wasser nicht völlig ausgezogen wird. Durch nochmaliges Auflösen des Verdunstungsrückstandes in Aether und Verdampfen der klar filtrirten ätherischen Lösung erhält man das Cuminsäureanhydrid als dickes farbloses, schwach gefärbtes Oel, welches mit der Zeit krystallinisch erstarrt. Es ist geschmacklos, riecht sehr schwach, verwandelt sich an feuchter Luft nach und nach in glänzende Blättchen von Cuminsäurehydrat. In wässrigem Ammoniak wird es allmälig zu festem Cuminamid.

Cumin-Essigsäure[2]): $C_{18}H_{11}O_3 . C_4H_3O_3$, wird wie die Benzoëessigsäure (s. S. 61) aus cuminsaurem Natron und Acetoxylchlorid bereitet und auf gleiche Weise gereinigt. Sie ist ein neutrales, angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel, schwerer als Wasser, wird an feuchter Luft schnell sauer, und zerlegt sich bei der Destillation in wasserfreie Cuminsäure und wasserfreie Essigsäure.

Cumin-Oenanthylsäure: $C_{20}H_{11}O_3 . C_{14}H_{13}O_3$, ist von Chiozza[3]) durch Behandlung von önanthylsaurem Kali mit Cuminsäurechlorid in ähnlicher Weise wie die vorigen Verbindungen als farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel erhalten, welches ähnlich, doch etwas aromatischer, als die wasserfreie Oenanthylsäure riecht.

Cumin-Benzoësäure: $C_{20}H_{11}O_3 . C_{14}H_5O_3$. Man erhält sie durch Behandeln von 20 Thln. trockenem cuminsauren Natron mit 15 Thln. Chlorbenzoyl in einem Kolben. Im Augenblicke der Berührung tritt beträchtliche Wärmeentwickelung ein, so dass die ganze Masse flüssig wird. Man erhitzt dann weiter bis zum Verschwinden des Geruchs nach Chlorbenzoyl und lässt erkalten. Die syrupdicke, geruchlose, kaum gefärbte Masse wird, nachdem ihr durch gelindes Erwärmen mit Wasser das Chlornatrium entzogen ist, mit kohlensaurem Natron behandelt und wieder

[1]) Gerhardt, Annalen der Chemie, Bd. 87, S. 77.
[2]) Gerhardt, a. a. O.
[3]) Annalen der Chemie, Bd. 91, S. 103.

mit Wasser gewaschen, endlich mit alkoholfreiem Aether geschüttelt. Nachdem die ätherische Schicht abgegossen ist, lässt man noch das ungelöst gebliebene Oel in einer Schale bei gelinder Wärme stehen, um die letzten Spuren von Aether und Feuchtigkeit zu verjagen (Gerhardt).

Die Cumin-Benzoësäure ist ein dickflüssiges, einem fetten Oele ähnliches, kaum gefärbtes, geruchloses Liquidum, von 1,115 specif. Gewicht bei 23° C., im Wasser und Aether unlöslich, lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern giebt dabei eine saure butterartige Masse, die sich in dem Halse der Retorte verdichtet. In feuchtem Zustande aufbewahrt, wird sie mit der Zeit sauer. Durch Erhitzen mit Alkalien wird sie sofort zerlegt.

Cuminsaure Salze. Sie sind im Allgemeinen den benzoësauren Salzen sehr ähnlich. Das Kalisalz ist sehr leicht in Wasser löslich, an der Luft zerfliesslich, und darum nicht gut krystallisirt zu erhalten. — Das Ammoniaksalz bildet zarte Büschel, die an der Luft matt werden. Es zersetzt sich beim Erhitzen zum Theil in Cuminsäure und Ammoniak, zugleich entsteht Cuminamid und Cumonitril.

Cuminsaurer Baryt: $BaO \,.\, C_{20}H_{11}O_3$, geht beim Kochen von Cuminsäure mit kohlensaurem Baryt und Wasser in Lösung; fällt beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen nieder. Das Salz hat einen bitteren Geschmack, ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Cuminsaures Kupferoxyd ist ein grünliches, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver, schmilzt bei 260° C., bläht sich dabei ein wenig auf, und färbt sich dunkelbraun. Bei der trockenen Destillation liefert es Cuminsäure und Cumol.

Cuminsaures Silberoxyd: $AgO \,.\, C_{20}H_{11}O_3$, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsiger Niederschlag zu Boden, der am Lichte schnell schwarz wird. Bei der trocknen Destillation giebt es Cuminsäure und Kohlensäure aus, und Kohlensilber nebst Kohle bleiben zurück. Bei raschem Erhitzen tritt auch Cumol auf.

Cuminsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \,.\, C_{20}H_{11}O_3$. Man sättigt die alkoholische Lösung der Cuminsäure mit Salzsäuregas, erhitzt darauf die Flüssigkeit im Wasserbade zur Verjagung des Alkohols und der Salzsäure, destillirt, wäscht das Destillat mit kohlensaurem Natron und Wasser, und rectificirt. Man kann es leicht auch aus dem Cuminsäurechlorid durch Erwärmen mit starkem Alkohol gewinnen. — Es ist eine farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Aepfeln, siedet bei 240° C., ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Kochende Kalilauge zerlegt es in Alkohol und cuminsaures Kali.

Cuminsaures Phenyloxyd: $C_{12}H_5O \, . \, C_{20}H_{11}O_3$, entsteht durch Einwirkung von Cuminsäurechlorid auf Phenyloxyd-Kali, und durch trockene Destillation der Salicyl-Cuminsäure, oder auch beim Erhitzen einer Mischung von Cuminsäurechlorid und salicylsaurem Natron zu gleichen Atomen (Kraut [1]). Man erhitzt letztere Mischung anfangs gelinde bis zur teigigen Consistenz, und bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist, hernach stärker und so lange, als noch Oel übergeht. Das Destillat wird mit verdünnter Kalilauge zum Sieden erhitzt, um beigemengtes freies Phenyloxydhydrat und Salicylsäure zu lösen. Beim Erkalten wird das unverändert bleibende cuminsaure Phenyloxyd zu einer festen krystallinischen Masse, die man durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Das cuminsaure Phenyloxyd bildet lange weisse Nadeln von angenehmem, dem benzoësauren Phenyloxyd ähnlichem Geruch, schmilzt bei 57° C. und lässt sich unzersetzt destilliren. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Heisse alkoholische (nicht wässerige) Kalilauge zerlegt es in cuminsaures und Phenyloxyd-Kali. Auch von Schwefelsäure wird es zersetzt, unter Bildung von Cuminsäure und Phenyloxydschwefelsäure. — Beim Erhitzen mit einer Mischung von Salpeter und Schwefelsäure wird daraus Dinitrocuminsäure erzeugt.

Nitrocuminsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{20}(H_{10},NO_4)O_3 = HO.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$. — Man erhält diese Säure nach Cahours [2]) durch Auflösen von Cuminsäure in warmer rauchender Salpetersäure, und Erhitzen bis zum Kochen, wobei viel rothe Dämpfe entweichen. Nach kurze Zeit fortgesetztem Kochen scheidet sich auf Zusatz von Wasser die gebildete Nitrocuminsäure als gelbes, bald fest werdendes Oel ab. Man wäscht das Product einige Male mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. — Nach Kraut [3]) wird sie noch leichter erhalten durch Auflösen von Cuminsäure in einem kalten Gemisch von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Nachdem man diese Lösung eine kurze Zeit sich überlassen hat, fällt beim Vermischen mit Wasser Nitrocuminsäure nieder.

Die Nitrocuminsäure krystallisirt in gelblich weissen Schuppen, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Schwefelammonium und andere reducirende Substanzen verwandeln sie in Amidocuminsäure. — Durch Kochen mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie nicht wie die Cuminsäure verändert.

Sie bildet mit den Alkalien leicht lösliche, krystallisirende Salze.

---

1) Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. 7, S. 150.
2) Annalen der Chemie Bd. 69, S. 243.
3) Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. 7, S. 163.

Das Kalksalz: $CaO . C_{20}(H_{10}, NO_4)O_3$, krystallisirt in sternförmig vereinigten, gelben Nadeln, die sich am Lichte dunkler färben. — Das Silbersalz: $AgO . C_{20}(H_{10}, NO_4)O_3$, durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz erhalten, ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Dinitrocuminsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{20}H_9(NO_4)_2O_3 = HO.C_{18}\left\{ \begin{matrix} H_9 \\ (NO_4)_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O.$

Wirft man geschmolzene Cuminsäure in kleinen Stücken in eine schwach erwärmte Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, und erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, so entweichen rothe Dämpfe in reichlicher Menge, bald darauf trübt sich die Flüssigkeit und erfüllt sich mit einer Menge krystallinischer Blättchen. Man wäscht dieses Product mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um [1]. Die so gewonnene Verbindung besitzt nach Cahours nicht die Eigenschaften einer Säure, und löst sich selbst in concentrirter Kalilauge nicht auf. Sie unterscheidet sich in dieser Beziehung bei sonst gleicher Zusammensetzung wesentlich von der Dinitrocuminsäure, welche Kraut [2] nach folgendem Verfahren dargestellt hat.

Man lässt nach ihm die kalt bereitete Lösung der Cuminsäure in Salpeterschwefelsäure 24 Stunden lang bei mässiger Wärme stehen; während dieser Zeit scheidet sich daraus eine krystallinische Masse ab; man trägt dann das Ganze in kaltes Wasser ein, wäscht das niedergefallene braune Pulver mit Wasser, kocht mit Kalkmilch, und fällt aus dem Filtrat die Dinitrocuminsäure mit Salzsäure aus. Sie ist dann noch durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen.

Die Dinitrocuminsäure schiesst bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung in hellgelben, gut ausgebildeten Krystallen an, die sich am Lichte dunkler färben. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich. Durch Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure geht sie in Diamidocuminsäure über. Von ihren Verbindungen sind folgende untersucht.

Dinitrocuminsaurer Baryt: $BaO . C_{20}H_9(NO_4)_2O_3$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Verdampfen der heiss filtrirten Lösung in Häutchen erhalten, welche beim Stehen unter der Mutterlauge krystallinisch werden.

Dinitrocuminsaurer Kalk: $CaO . C_{20}H_9(NO_4)_2O_3$, wie das Barytsalz dargestellt, bildet gelbrothe Krystallnadeln, die sich mit tief weinrother Farbe in kochendem Wasser lösen.

---

[1] Cahours, Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 243.
[2] Archiv der Pharmacie Bd. 96, S. 273. — Chemisches Centralblatt 1859, S. 86.

Dinitrocuminsaures Silberoxyd: $AgO.C_{20}H_9(NO_4)_2O_3 + 2HO$, fällt aus der wässerigen Lösung des Kalksalzes auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd mit gelber Farbe nieder. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es hellgelbe, am Lichte wenig veränderliche Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Dinitrocuminsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{20}H_9(NO_4)_2O_3$, bildet sich bei wiederholtem Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Dinitrocuminsäure, und scheidet sich hernach auf Zusatz von Wasser als pulveriger Niederschlag ab. Durch Behandeln mit kohlensaurem Natron, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether als farblose zusammengehäufte Nadeln. Er schmilzt bei 77,5° C., wird durch Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure in diamidocuminsaures Aethyloxyd, durch Ammoniak in Dinitrocuminamid verwandelt.

Amidocuminsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{20}(H_{10}, H_2N)O_3 = HO.C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$.

Man stellt sie am besten dar durch Sättigen einer viel überschüssiges Ammoniak enthaltenden Lösung der Nitrocuminsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 12 Stunden hat sich eine beträchtliche Menge Schwefel abgeschieden; die davon getrennte Flüssigkeit wird zur Verjagung des überschüssigen Schwefelammoniums zum Sieden erhitzt und durch Eindampfen weiter concentrirt. Der wiederum abgeschiedene Schwefel wird durch Filtration getrennt, und die abfiltrirte Lösung des amidocuminsauren Ammoniaks mit Essigsäure in sehr geringem Ueberschuss versetzt. Die dadurch gefällte Amidocuminsäure wäscht man mit kaltem Wasser, lässt sie trocknen, und löst in Alkohol auf [1]).

Sie krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Tafeln, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, noch löslicher in Alkohol und Aether.

Beim Erhitzen mit Aetzbaryt oder festem Kalihydrat zerfällt sie analog der Amidobenzoësäure in Kohlensäure und Cumidin: $C_{18}H_{13}N$. — Salpetrige Säure verwandelt sie in wässeriger Lösung in Oxycuminsäure, in alkoholischer Lösung in Diazocumin-Amidocuminsäure.

Die Amidocuminsäure verbindet sich gleich der Amidobenzoësäure sowohl mit Basen, wie mit Säuren zu Salzen; von diesen sind fast nur die letzteren untersucht.

---

[1]) Cahours, Annalen der Chemie Bd. 109, S. 18. — Annales de Chimie et de Phys. [3] Bd. 53, S. 334.

Amidocuminsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{20}(H_{10}, H_2N)O_3$, entsteht durch Behandlung der alkoholischen Lösung von nitrocuminsaurem Aethyloxyd mit Schwefelammonium. Beim nachherigen Verdampfen erfolgt eine reichliche Abscheidung von Schwefel; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich bei weiterer Concentration eine dunkelgefärbte, ölartige Substanz aus. Hieraus erhält man durch Wiederauflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser das amidocuminsaure Aethyoxyd als schweres Oel. Es vereinigt sich, wie die Amidocuminsäure selbst, mit starken Säuren zu krystallisirbaren, salzartigen Verbindungen. Ammoniak wirkt langsam darauf ein unter Bildung eines Amids.

Schwefelsaure Amidocuminsäure: $2(HO \cdot C_{20}(H_{10}, H_2N)O_3)$, $2HO \cdot S_2O_6$. Man lässt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure im geringen Ueberschuss bei gelinder Wärme auf Amidocuminsäure einwirken und fügt darauf Alkohol bis zur vollständigen Auflösung hinzu. Beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in dünnen weissen, seideartigen Nadeln ab, von schwach zuckrigem Geschmack: sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht löslich.

Salpetersaure Amidocuminsäure krystallisirt in schönen Prismen.

Salzsaure Amidocuminsäure: $HO \cdot C_{20}(H_{10}, H_2N)O_3, HCl$. Die Amidocuminsäure löst sich selbst in siedender Salzsäure nur wenig, fügt man aber Alkohol zu dieser Mischung, so geht von der gebildeten salzsauren Verbindung eine grössere Menge in Lösung und scheidet sich bei allmäligem Verdunsten als dünne glänzende Prismen wieder ab. Was noch gelöst geblieben ist, fällt auf Zusatz von Salzsäure nieder.

Das Platindoppelsalz der salzsauren Amidocuminsäure: $HO \cdot C_{20}(H_{10}, H_2N)O_3, HCl + PtCl_2$, bildet sich beim Vermischen der concentrirten Lösungen beider Salze. Wird die Mischung nach Zusatz von Alkohol erhitzt, bis Alles gelöst ist, und die klar filtrirte Lösung dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt das Doppelsalz in röthlichen Nadeln oft von ziemlicher Grösse.

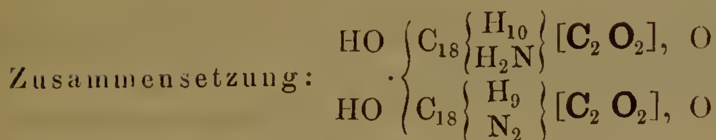
Die Diamidocuminsäure: $HO \cdot C_{18}\left\{\begin{matrix} H_9 \\ (H_2N)_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$, ist von Boullet[1]) aus der Dinitrocuminsäure durch Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt. Wenn die anfangs lebhafte Reaction aufhört, erhitzt man die Mischung noch eine Zeit lang im Wasserbade, zieht dann die Masse mit überschüssigem kohlensaurem Natron aus, filtrirt und sättigt mit Essigsäure. Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd fällt die Bleiverbindung der Diamidocuminsäure nieder, welche hernach durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Die Diamidocuminsäure krystallisirt und verbindet sich mit Basen.

---

[1]) Compt. rend. Bd. 43, S. 399. — Chemisches Centralblatt. 1856. S. 782.

Diazocumin-Amidocuminsäure.

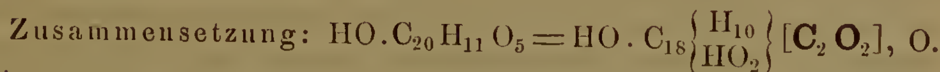


Ihre Darstellung aus der Amidocuminsäure ist schwieriger, als die der entsprechenden anderen, von der Benzoësäure und Toluylsäure derivirenden Doppelsäuren. Am besten gelingt dieselbe nach Griess[1]), wenn man die in einem Probirröhrchen befindliche alkoholische Lösung der Amidocuminsäure, ehe man salpetrige Säure einleitet, mit Eis abkühlt, wobei man ausserdem noch jeden Ueberschuss an salpetriger Säure sorgfältig zu vermeiden hat. Man unterbricht den Gasstrom in dem Momente, wo die Lösung durch sich ausscheidende Krystalle sich zu trüben beginnt. Beim ruhigen Stehen setzt sich hernach die ganze Menge der gebildeten Doppelsäure ab. Man sammelt sie auf einem Filter, und wäscht mit Wasser und kaltem Alkohol. Sie krystallisirt in gelben, mikroskopischen Prismen oder Blättchen, ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, ganz unlöslich im Wasser.

Sie ist unter den beschriebenen analogen Verbindungen bei Weitem die unbeständigste, und wird schon beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung unter Stickgasentwicklung zersetzt. Im Uebrigen zeigt sie die charakteristischen Reactionen der anderen Doppelsäuren.

Das Barytsalz ist ein gelbweisses, amorphes Pulver. Das Silbersalz fällt beim Vermischen der kalten, ammoniakalischen Lösung der Doppelsäure mit salpetersaurem Silberoxyd als gelbe, amorphe Masse nieder.

Oxycuminsäure.



— Sie entsteht[2]), wenn man Amidocuminsäure in überschüssiger Salpetersäure von mittlerer Concentration löst, und durch diese Lösung einen Strom von Stickoxydgas hindurchgehen lässt. Dabei entweicht Stickgas, und nach längerer Einwirkung krystallisirt die Oxycuminsäure in kleinen bräunlichgelben Prismen aus. Sie ist in kaltem Wasser wenig, mehr in siedendem, noch leichter in Alkohol löslich, bildet mit Basen zum Theil gut krystallisirende Salze. Das Silbersalz ist nach der Formel: $AgO \cdot C_{20}H_{11}O_5$ zusammengesetzt gefunden.

---

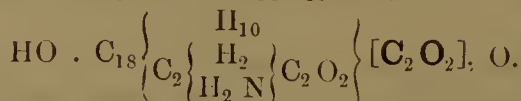
[1]) Privatmittheilung.

[2]) Cahours, Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 20.

Cuminursäure

ist die Säure genannt, welche zur Cuminsäure in derselben Beziehung steht, wie die Hippursäure zur Benzoësänre.

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_{24}H_{15}NO_6 =$



$$HO \,.\, C_{18}\left\{\begin{array}{l} \\ C_2\left\{\begin{array}{c} H_{10} \\ H_2 \\ H_2N \end{array}\right\}C_2O_2 \end{array}\right\}[C_2O_2], O.$$

Die Cuminsäure, innerlich genommen, geht unverändert in den Harn über, und auf diese Weise gelingt es daher nicht, die Cuminursäure zu gewinnen. Cahours[1]) hat sie künstlich durch Einwirkung von Cuminsäurechlorid auf amidoessigsaures Silberoxyd dargestellt. Das Verfahren und der Zersetzungsprocess ist dem S. 112 bei der Hippursäure beschriebenen ganz analog. Wird das Product mit heissem Alkohol ausgezogen, so scheidet sich beim Erkalten oder bei langsamer Verdunstung desselben die Cuminursäure in bräunlichgelben Prismen ab. Man erhält sie durch Auspressen und Umkrystallisiren rein. — Sie hat die grösste Aehnlichkeit mit der Hippursäure und Tolursäure. Durch Kochen mit Salzsäure wird sie in Cuminsäure und Amidoessigsäure zerlegt.

Cuminsäurechlorid; Cuminchlorid.

Auch Chlorcumyl genannt. Ist von Cahours[2]) beschrieben.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{11}O_2Cl = (C_{18}H_{11})[C_2O_2], Cl.$

Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von 1,07 specif. Gewicht bei 15° C., siedet zwischen 256° und 258° C.

Man erhält dasselbe durch Destillation von fünffach Chlorphosphor mit Cuminsäure. Werden gleiche Atome davon in einer Retorte gemengt, so beginnt schon unter 60° C. eine Reaction; Chlorwasserstoff entweicht in reichlicher Menge, und bei gesteigerter Temperatur geht ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Cuminsäurechlorid über. Beide lassen sich durch fractionirte Destillation leicht trennen. Was zwischen 250° und 260° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen, und nochmals rectificirt, wodurch man die Verbindung leicht von ziemlich constanter Siedetemperatur erhält.

Das Cuminsäurechlorid zersetzt sich leicht an feuchter Luft, sofort beim Kochen mit Kalilauge in Salzsäure und Cuminsäure; es erhitzt sich mit Alkohol unter Bildung von cuminsaurem Aethyloxyd. Trocknes Ammoniak, wie auch kohlensaures Ammoniak verwandeln es in Cuminamid.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 31.

[2]) Annales de Chim et de Phys. [3] Bd. 23, S 347.

Das Cuminsäurechlorid ist isomer mit einem äusserlich ähnlichen Product, welches durch Einwirkung von Chlor auf Cuminsäurealdehyd entsteht.

Wenn sie nicht etwa bei wiederholter Untersuchung sich noch als identisch erweisen, wofür besonders der Umstand spricht, dass das aus dem Benzoëaldehyd durch Chlor entstehende Chlorid identisch ist mit der Chlorverbindung, welche man aus der Benzoësäure mittelst fünffach Chlorphosphor erhält, so dürfte die Isomerie vielleicht so zu erklären sein, dass das auf das Cuminaldehyd einwirkende Chlor nicht wie bei dem Benzoëaldehyd das eine selbständige Wasserstoffatom eliminirt, sondern dass es für eins der Wasserstoffatome des Radicals: $C_{18}H_{11}$ substituirend eintritt, so dass also die beiden Verbindungen sich zu einander verhalten würden, wie folgende Formeln ausdrücken:

Cuminsäurechlorid . . . . $(C_{18}H_{11})\,[C_2O_2]\,Cl$.

Chlorcuminsäurealdehyd . . . . $\left.\begin{matrix} C_{18}\left\{\begin{matrix} H_{10} \\ Cl \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$.

Die Abweichung der Eigenschaften dieser beiden Verbindungen kann auch noch in einem andern Umstande ihren Grund haben, wie S. 237 erörtert ist.

Cuminsäure-Aldehyd, Cuminaldehyd.

Cuminol, Cumylwasserstoff[1]). — Es ist ein Gemengtheil des Römisch-Kümmelöls, auch im Samen des Wasserschierlings enthalten.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$.

Es ist ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares, in Alkohol leicht lösliches Oel, von eigenthümlich starkem, angenehmem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Es hat 0,9727 specif. Gewicht bei 13,4^{0}C.; siedet bei 229,4^0 C. (corr. 236,6^0 C.). Seine Dampfdichte beträgt 5,24.

Seine Darstellung aus dem Römisch-Kümmelöl, welches ein Gemenge von Cuminaldehyd und Cymol ist, geschieht am besten auf die Weise, dass man den grössten Theil des viel flüchtigeren Cymols, und zwar so lange abdestillirt, bis die Siedetemperatur auf 190^0 C. gestiegen ist. Das rückständige Oel, welches nur noch wenig Cymol enthält, wird, um auch diesen Rest zu entfernen, mit dem zwei- bis dreifachen Volumen einer concentrirten, wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Kali geschüttelt, die körnig krystallinische Masse, welche nach 24 Stunden

---

[1]) Gerhardt u. Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 1, S. 63; auch in Annalen der Chemie Bd. 38, S. 72. — Trapp, Annalen der Chemie Bd. 108, S. 386.

völlig erhärtet ist, auf einem Filter gesammelt, zwischen oft erneuertem Fliesspapier ausgepresst, und dann mit wässerigem, kohlensaurem Kali gekocht. Das überdestillirende Cuminaldehyd wird vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet, und im Kohlensäurestrom rectificirt. Um die bei Destillation des Römisch-Kümmelöls mit dem Cymol übergehende kleine Menge von Cuminaldehyd noch zu gewinnen, schüttelt man es mit verdünnter Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron, so dass das erzeugte schwefligsaure Cuminaldehyd-Natron in Lösung geht. Diese, von dem obenauf schwimmenden Cymol getrennte Lösung wird dann durch Kochen mit Sodalösung zerlegt, wobei das Cuminaldehyd mit den Wasserdämpfen überdestillirt (Bertagnini, Kraut).

Das Cuminaldehyd theilt mit dem Benzoëaldehyd die Eigenschaft, sich an der Luft, besonders an feuchter Luft, zu oxydiren, wobei Cuminsäure entsteht; doch erfolgt diese Oxydation bei Weitem nicht so rasch, wie die des Benzoëaldehyds. Dieselbe Umwandlung geschieht sofort durch Kochen mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, wobei jedoch auch Insolinsäure entsteht. Auch kalte, rauchende Salpetersäure und Chlor bei Gegenwart von Wasser bewirken diese Oxydation. Beim Erwärmen, selbst mit verdünnter Salpetersäure, entsteht Nitrocuminsäure. — Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es bei langsamem Eintropfen unter Wasserstoffgasentwicklung in Cuminsäure. — Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge setzen sich zwei Atome Cuminaldehyd in ein Atom Cuminalkohol (Cumyloxydhydrat) und ein Atom Cuminsäure um.

Kalium wirkt in der Kälte wenig darauf ein, bei gelindem Erwärmen erfolgt starke Wasserstoffentwicklung, und es entsteht Cuminolkalium:



$\left.\begin{matrix} C_{18}\,H_{11} \\ K \end{matrix}\right\}[C_2\,O_2]$.

In alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium behandelt, verwandelt es sich in Cuminschwefelaldehyd: $\left.\begin{matrix} C_{18}\,H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2\,S_2]$, eine harzartige, schwer zu reinigende Masse (Cahours[1]).

Cuminsäurechlorid zersetzt sich damit in Salzsäure und Cumino-Cuminon: $\left.\begin{matrix} C_{18}\,H_{11} \\ C_{20}\,H_{11}\,O_2 \end{matrix}\right\}[C_2\,O_2]$. — Fünffach Chlorphosphor verwandelt es in Cuminchloraldehyd: $\left.\begin{matrix} C_{18}\,H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}[C_2\,Cl_2]$.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Cuminaldehyds gegen Chlor[2]). Leitet man im zerstreuten Lichte trockenes Chlorgas in gleichfalls trocknes Cuminaldehyd, so wird dasselbe unter Salzsäurebildung absorbirt. Die Flüssigkeit erhitzt sich, und färbt sich anfangs roth, hernach verschwindet die Farbe und nach einigen Stunden wird kein Chlor mehr

[1]) Compt. rend. Bd. 25, S. 159.

[2]) Gerhardt u. Cahours a. a. O.

verschluckt. Nachdem das überschüssige Chlor und das aufgelöste Salzsäuregas durch einen Strom von Kohlensäure ausgetrieben sind, hinterbleibt eine gelbliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von sehr starkem Geruch, der sehr verschieden ist von dem des Cuminaldehyds. (Die gefundene Zusammensetzung passt nicht besonders gut, aber doch einiger Maassen annähernd auf die Formel: $C_{20} H_{11} O_2 Cl$. Es sind 2,5 Proc. Chlor mehr gefunden, als sich aus dieser Formel berechnet.)

Dieses Product lässt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerlegt sich in Salzsäure, Kohle und ein eigenthümliches flüchtiges Oel. Frisch bereitet ist es nur wenig gefärbt, nach und nach wird es jedoch roth, trübt sich schwach und stösst salzsaure Dämpfe aus. — An feuchter Luft zersetzt es sich bald in Salzsäure und Cuminsäure. Beim Kochen mit Kalilauge löst es sich nach einigen Augenblicken unter Bildung von Chlorkalium und cuminsaurem Kali völlig auf. — Von absolutem Alkohol wird es gelöst, doch ist es Gerhardt und Cahours nicht gelungen, aus dieser Lösung Cuminsäureäther abzuscheiden. — Die alkoholische Lösung setzt beim Sättigen mit Ammoniakgas sofort Salmiak ab, doch bildet sich kein Cuminamid. Auf Zusatz von Wasser fällt ein chlorhaltiges Oel nieder, welches mit Kali Cuminsäure (Chlorcuminsäure?) liefert, und welches beim Erhitzen in Salzsäure, Kohle und ein flüchtiges Oel zerfällt.

Ein jenem ganz ähnliches Product erhält man durch Behandlung des Cuminaldehyds mit Brom.

Es ist schon S. 235 bemerkt, dass man nach Analogie des Verhaltens des Benzoëaldehyds gegen Chlor erwarten sollte, es würde das Cuminaldehyd damit Cuminsäurechlorid erzeugen. Wahrscheinlich bildet sich dasselbe unter diesen Verhältnissen auch als Hauptproduct. Dabei kann aber die Zersetzung leicht noch weiter gehen, und ein zweifach gechlortes Cuminaldehyd entstehen, welches dann in Berührung mit Wasser und beim Erhitzen mit Alkalien Chlorcuminsäure liefern würde. — Wenn man sich vergegenwärtigt, dass, wie S. 236 bemerkt, das Cuminsäurechlorid mit Cuminaldehyd sich in Salzsäure und Cumino-Cuminon umwandelt und dass sehr wahrscheinlich das Chlorcuminsäurechlorid gegen Cuminaldehyd sich ebenso verhält, so darf man jenes von Gerhardt und Cahours aus dem Cuminaldehyd mittelst Chlor erhaltene Product mit einiger Zuversicht als ein Gemenge verschiedener Verbindungen: Cuminsäurechlorid, Chlorcuminsäurechlorid, Cumino-Cuminon, Chlorcumino-Cuminon ansprechen.

Cuminol-Kalium: $C_{20} (H_{11} K) O_2 = \left.\begin{matrix} C_{18} H_{11} \\ K \end{matrix}\right\} [C_2 O_2]$. — Es entsteht durch Substitution des selbständigen einen Wasserstoffatoms im Cuminaldehyd durch Kalium, und bildet sich aus diesem Aldehyd unmittelbar durch Behandeln mit Kalium, wobei der ausgeschiedene Wasserstoff gasförmig entweicht. In der Kälte wirken beide sehr wenig auf einander; bei gelindem Erwärmen aber tritt eine heftige Reaction ein unter leb-

hafter Gasentwicklung. Bei Anwendung einer hinreichenden Menge Kalium erstarrt zuletzt das Ganze zu einer gallertartigen Masse, die aus der Luft ausserordentlich rasch Sauerstoff anzieht und sich damit in cuminsaures Kali verwandelt.

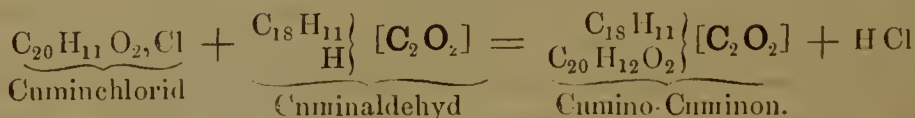
Nach Chiozza[1]) erhält man das Cuminolkalium am leichtesten durch Erhitzen von Cuminol mit Kalium in einem kleinen bedeckten Platintiegel. Die erzeugte Verbindung wird zwischen Fliesspapier rasch ausgepresst, und ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht, welche den Rest des freien Cuminaldehyds absorbirt.

Auch kann man dasselbe durch Eintragen von trocknen Stücken Aetzkalis in Cuminaldehyd gewinnen. Bei gelindem Erwärmen bildet sich um das Kali eine Vegetation von gallertartigem Ansehen, die zusehends grösser wird, und sich hernach leicht von dem unverändert gebliebenen Theile des Kalis ablösen lässt. Diese, zwischen Fliesspapier schnell auszupressende und ins Vacuum über Schwefelsäure zu stellende Masse ist Cuminol-Kalium.

Das Cuminol-Kalium ist sehr unbeständig. Mit Wasser zerlegt es sich sofort in Cuminaldehyd und Kalihydrat. Mit Cuminsäurechlorid erzeugt es Chlorkalium und Cumino-Cuminon.

Cumino-Cuminon[2]). Mit diesem Namen bezeichne ich dasjenige (von Chiozza Cumyl genannte) Derivat des Cuminaldehyds, welches an Stelle des einen selbständigen Wasserstoffatoms dieses Aldehyds ein Atom des sauerstoffhaltigen Cuminsäureradicals: $C_{20}H_{11}O_2$ enthält, und betrachte es nach der rationellen Formel: $\left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$ zusammengesetzt. Es ist demnach als ein Aceton anzusprechen, welches von den gewöhnlichen Acetonen dadurch abweicht, dass es ein Säureradical statt eines Alkoholradicals enthält. Es hat dabei genau die Bestandtheile von zwei Atomen jenes Cuminsäureradicals.

Es ist vorhin schon erwähnt, dass diese Verbindung beim Erhitzen von Cuminaldehyd mit Cuminsäurechlorid entsteht, wobei Salzsäure in Menge frei wird:



$$\underbrace{C_{20}H_{11}O_2,Cl}_{\text{Cuminchlorid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Cuminaldehyd}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ C_{20}H_{12}O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Cumino-Cuminon.}} + HCl$$

Indessen wirkt bei der Temperatur, bei welcher dieser Zersetzungsprocess vor sich geht, die gebildete Salzsäure weiter auf das Product ein und erzeugt damit secundäre Verbindungen, welche sich dunkelbraun färben.

Man bedient sich deshalb zu seiner Darstellung besser des eben beschriebenen Cuminol-Kaliums. Wird dasselbe in möglichst gereinig-

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 39, S. 217.

[2]) Chiozza, a. a. O.

tem Zustande mit der äquivalenten Menge Cuminchlorid zusammengebracht, so verflüssigt sich das Ganze, und bei gelinder Erwärmung wird die Flüssigkeit zähe durch Ausscheidung von Chlorkalium. Die Masse wird darauf, um die letzten Spuren von Cuminchlorid und wasserfreier Cuminsäure, welche sich gebildet haben könnten, zu entfernen, mit verdünnter Kalilauge behandelt, dann das Ganze mit Aether geschüttelt, welcher das Cumino-Cuminon daraus aufnimmt, und die abgehobene Aetherschicht, nachdem sie mittelst Chlorcalcium entwässert ist, im Wasserbade verdunstet.

Das Cumino-Cuminol hinterbleibt als dickflüssiges Oel von Syrupconsistenz, mit sehr schwachem, beim Erwärmen stärkerem und angenehmem Geruch nach Geranium. Es ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Auch kalter Alkohol nimmt nur eine sehr kleine Menge davon auf, heisser Alkohol löst es ziemlich leicht. Es ist schwer entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz verliert es gänzlich seine flüssige Form; es bleibt dabei vollkommen klar, ohne jedoch eine Spur von Krystallisation zu zeigen. — Ueber 300° C. geräth es ins Sieden, zerlegt sich aber dabei in Cuminsäure und verschiedene sauerstoffärmere Producte mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. — Es löst sich in rauchender Salpetersäure ohne Entwickelung von rothen Dämpfen auf; bei nachherigem Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes weiches Harz aus, welches keine saure Eigenschaften besitzt, und beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich etwas Cuminsäure ab. Concentrirte Schwefelsäure wirkt schon in der Kälte darauf ein; bei gelinder Wärme schwärzt sich die Flüssigkeit unter Ausgabe von schwefliger Säure. — Beim gelinden Erhitzen mit einem Stück festen Kalihydrats verwandelt es sich in cuminsaures Kali und Cuminaldehyd; eben so wirkt alkoholische und, jedoch viel langsamer, wässerige Kalilauge.

Verbindungen des Cuminaldehyds. Von dem Cuminaldehyd sind Verbindungen sowohl mit den zweifach schwefligsauren Alkalien [1]), wie auch mit Essigsäure und Benzoësäure [2]) dargestellt.

Schwefligsaures Cuminaldehyd-Kali. Bei gelindem Erwärmen von Cuminaldehyd mit einer nicht sehr concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geht dasselbe in Lösung; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung beider in glänzenden Blättchen ab. Sie ist in reinem Wasser nicht ohne Zersetzung löslich; der Gehalt an etwas schwefligsaurem Salz aber verhindert die Zersetzung. In einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali ist sie unlöslich.

Schwefligsaures Cuminaldehyd-Natron: $NaO, C_{20}H_{12}O_2 . S_2O_4 + 3 HO$. Das Cuminaldehyd vereinigt sich beim Schütteln mit

---

[1]) Bertagnini, Annalen der Chemie Bd. 85, S. 275.

[2]) Sieveking, daselbst Bd. 106, S. 258. — Tüttscheff, Journal für prakt. Chemie Bd. 75, S. 370.

einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zu einer butterartigen Masse, welche nach einigen Stunden ziemlich erhärtet ist, und abgepresst werden kann. Die Verbindung kann aus kochendem, sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, sie scheidet sich beim Erkalten in zusammengewachsenen weissen Nadeln aus, welche nur wenig riechen. Sie löst sich auch in einer sehr verdünnten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, zersetzt sich aber äusserst leicht beim Kochen, besonders bei Gegenwart von Säuren oder Basen. In Aether ist sie unlöslich.

Schwefligsaures Cuminaldehyd-Ammoniumoxyd. Saures schwefligsaures Ammoniak und Cuminaldehyd vereinigen sich beim Schütteln fast augenblicklich zu einer krystallinischen Masse; nach dem Abpressen erhält man die Verbindung durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist in zusammengewachsenen Nadeln.

Essigsaures Cuminaldehyd: $C_{20}H_{12}O_2 \cdot 2\,C_4H_3O_3$. Wird das dem S. 180 beschriebenen Benzoëchloraldehyd correspondirende Cumin-Chloraldehyd, welches durch Erhitzen von Cuminaldehyd mit fünffach Chlorphosphor erhalten wird, mit einem Ueberschuss von trockenem essigsaurem Silberoxyd versetzt, so erfolgt sogleich unter heftiger Erwärmung eine Einwirkung. Nach beendeter Reaction lässt sich aus der trockenen Masse das gebildete essigsaure Cuminaldehyd mit Aether ausziehen, und bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Syrup zurück. Derselbe wird zur Entfernung beigemengter Essigsäure mit kohlensaurem Natron gewaschen und nochmals in Aether gelöst. Beim langsamen Verdunsten desselben scheidet sich die Verbindung theils als dickes Oel, theils in Krystallen ab. Diese Krystalle sind kleiner als die des essigsauren Benzoëaldehyds, besitzen aber dieselbe Zwillingsform. Sie lassen sich von dem anhängenden Oel sehr schwer trennen, schmelzen schon in gelinder Wärme, und verbreiten bei stärkerem Erhitzen einen heftigen Geruch nach Essigsäure und Cuminaldehyd.

Benzoësaures Cuminaldehyd: $C_{20}H_{12}O_2 \cdot 2\,C_{14}H_5O_3$, wird durch Vermischen von 7 Thln. Cuminchloraldehyd mit 16 Thln. benzoësaurem Silberoxyd neben Chlorsilber erhalten, und wie die vorige Verbindung weiter behandelt. Das aus der ätherischen Lösung bei freiwilliger Verdunstung hinterbleibende braungelbe Oel verwandelt sich nach längerer Zeit in eine harte krystallinische Masse. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier, Waschen mit schwachem Ammoniak und Umkrystallisiren erst aus einer Mischung von Alkohol und Aether und dann nochmals aus kochendem absolutem Alkohol gewinnt man es vollkommen rein.

Es krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 88°C. und erstarrt hernach erst bei einer beträchtlich niedrigeren Temperatur wieder krystallinisch. Es wird von Alkohol, besonders von absolutem heissem Alkohol gelöst und durch Wasser wieder gefällt. Auch Aether, Aceton und Chloroform lösen es leicht. Es lässt sich nicht ohne Zer-

setzung verflüchtigen. Gewöhnliche Salpetersäure ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung darauf; Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen schwärzt. Bei der Destillation mit Aetzkali wird Cuminaldehyd frei unter Bildung von benzoësaurem Kali.

Die den beiden oben beschriebenen Verbindungen isomeren Körper, welche zu ihnen in der nämlichen Beziehung stehen, wie das essigsaure Aethylenoxyd zu dem essigsauren Aldehyd (s. S. 174), nämlich das essigsaure und benzoësaure Cymylenoxyd, aus welchem letzteren durch Kalihydrat Cymylenoxydhydrat abgeschieden werden würde, sind noch nicht bekannt. Jedenfalls sind das essigsaure und benzoësaure Cuminaldehyd den sogenannten Glycoläthern ganz fremd.

Cumin-Chloraldehyd.

Chlorcuminol[1]), Chlorcumol. —

Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]$.

Es ist eine farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von reizendem, nicht unangenehmem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet unter geringer partieller Zersetzung bei 255°C.

Das Cumin-Chloraldehyd entsteht ähnlich wie das homologe Benzoë-Chloraldehyd (s. d. S. 180) durch Behandlung von Cuminaldehyd mit fünffach Chlorphosphor. Beide wirken lebhaft auf einander ein; aber selbst bei Anwendung von überschüssigem fünffach Chlorphosphor lässt sich das gebildete Cuminchloraldehyd nicht unzersetzt abdestilliren. Am besten verfährt man nach Sieveking so, dass man eine Mischung von 2 Thln. Cuminaldehyd und 5 Thln. fünffach Chlorphosphor nach und nach auf 180°C. erhitzt, um den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids zu vertreiben, und die rückständige Masse mit Wasser behandelt. Das auf dem Boden sich ansammelnde Oel wird hernach sorgfältig von Wasser befreit und mit eingesenktem Thermometer destillirt, wobei man die zwischen 250° und 260°C. übergehende Portion für sich auffängt.

Es wird durch wässerige Kalilauge nicht verändert, aber durch eine alkoholische Lösung von Kalium-Sulfhydrat unter Bildung von Chlorkalium und einer widrig riechenden, klebrigen Substanz zersetzt. Mit weingeistigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, erzeugt es Salmiak und ein dickes gelbes Oel. — Durch frisch gefälltes Sil-

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 23, S. 345. — Sieveking, Annalen der Chemie Bd. 106, S. 258. — Tüttscheff, Journal für prakt. Chemie Bd. 75, S. 370.

beroxyd wird daraus Cuminaldehyd regenerirt. — Mit essigsaurem und benzoësaurem Silberoxyd zerlegt es sich in Chlorsilber und die Verbindung des Cuminaldehyds mit den betreffenden Säuren.

Es giebt neben den oben beschriebenen aromatischen Säuren noch eine zweite Reihe homologer Säuren nebst Aldehyden und Alkoholen, welche mit jenen nicht bloss isomer sind, sondern auch bis zu einer gewissen Grenze gleiche chemische Constitution haben. Die Hauptrepräsentanten dieser neuen Säurenreihe sind die Salylsäure und Oxysalylsäure (Salicylsäure), wovon die erstere mit der Benzoësäure und letztere mit der Oxybenzoësäure isomer ist. Die Salylsäure ist insofern der Benzoësäure gleich constituirt, als sie wie diese von einem Atom zweibasischer Kohlensäure derivirt, und das eine extraradicale Sauerstoffatom derselben auch durch ein aus 12 At. Kohlenstoff und 5 At. Wasserstoff bestehendes Radical substituirt enthält. Die Verschiedenheit beider Säuren hat allein darin ihren Grund, dass das Radical $C_{12}H_5$ in der Benzoësäure ein anderes und jedenfalls anders constituirt ist, als das in der Salylsäure enthaltene isomere Radical.

Der in der Benzoësäure vorhandene Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_5$, das Benzyl, ist ein wahres Alkoholradical; das isomere Radical in der Salylsäure ist identisch mit dem Radical des Phenyloxydhydrats, welchem letzteren in Folge der besondern Construction des Phenyls die charakteristischen Eigenschaften der Alkohole fehlen. Es ist zur Zeit nicht möglich, darüber zu entscheiden, wie das Phenylradical constituirt ist, wir müssen uns vorläufig mit der Gewissheit begnügen, dass sie verschiedene Constitution haben. Vermuthungen darüber habe ich schon früher (S. 53) ausgesprochen.

Auch in dieser Reihe von Säuren nebst den zugehörenden Verbindungen fehlen noch viele Glieder, namentlich sind alle der Salylsäure homologen Säuren, nämlich die der Toluylsäure und Cuminsäure isomeren Verbindungen noch unbekannt, dagegen sind die Oxysäuren mehrerer derselben dargestellt: die Kresotinsäure, Phloretinsäure und Thymotinsäure.

Von den dieser Körperclasse angehörenden und damit verwandten Verbindungen sind für die chemische Pflanzenphysiologie von besonderer Wichtigkeit die Derivate der Salylsäure, namentlich die Salicylsäure, Gallussäure und dann fernerhin das Salicin, die Gerbsäure, die Phloretinsäure, das Phloretin u. a. m.

Salylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}H_5O_3 = HO\,.\,_p(C_{12}H_5)[C_2O_2],O$. — Um die Verschiedenheit der Salylsäure von der isomeren Benzoësäure auch in der Formel auszudrücken, ist dem Gliede $(C_{12}H_5)$ der Buchstabe $_p$ vorgesetzt, wodurch angedeutet werden soll, dass die Salylsäure Phenyl $_pC_{12}H_5$, und nicht wie die Benzoësäure: $HO\,.\,_b(C_{12}H_5)\,[C_2O_2], O$ Benzyl $_bC_{12}H_5$ enthält. Von dieser Bezeichnungsweise soll fernerhin jedoch nur dann Gebrauch gemacht werden, wenn es die Deutlichkeit und das Verständniss erfordert.

Die Salylsäure[1]) ist der Benzoësäure im Aeusseren einiger Maassen ähnlich. Sie ist eine weisse krystallinische flüchtige Säure, bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, flüchtiger als die Benzoësäure und riecht beim Kochen mit Wasser dieser ganz ähnlich. Sie ist in kochendem Wasser sehr leicht löslich und auch von kaltem Wasser wird sie in viel grösserer Menge gelöst als die Benzoësäure. 1 Thl. Salylsäure bedarf 237 Thle. Wasser von 0° C., 1 Thl. Benzoësäure dagegen 607 Thle. Wasser von gleicher Temperatur zur Lösung. In Alkohol und Aether, besonders in letzterem, ist sie sehr leicht löslich.

Sie schmilzt bei 119° C. (die Benzoësäure bei 121° C.), lässt sich leicht sublimiren, und setzt sich dabei an den kalten Theilen des Gefässes in dünnen, der Benzoësäure sehr ähnlichen irisirenden Blättchen ab. Beim raschen Erhitzen mit Wasser schmilzt derjenige Theil der Salylsäure, welcher noch ungelöst ist, wenn das Wasser zu sieden beginnt, zu einem klaren Oel, welches später in Lösung geht. Die heiss gesättigte wässerige Lösung wird beim Erkalten stets milchig trübe, und erst später, wenn die Säure sich zu Krystallflocken vereinigt hat, wieder klar. Auch bei langsamem Erkalten der heissen, nicht zu gesättigten wässerigen Lösung, scheidet sich die Salylsäure niemals in den breiten, eigenthümlich gezackten Blättern der unter gleichen Umständen krystallisirenden Benzoësäure aus, sondern setzt sich stets in kleinen meist mikroskopischen weissen Krystallnädelchen ab. — Die Salylsäure wird nicht wie die Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt, sondern dadurch, wie die Benzoësäure, aus neutraler Salzlösung bräunlichgelb gefällt.

Die Salylsäure ist bis jetzt weder für sich noch im gebundenen Zustande im Thier- oder Pflanzenkörper gefunden, es ist aber leicht möglich, dass man sie bei ihrer Aehnlichkeit mit der Benzoësäure öfters mit dieser verwechselt hat. — Sie entsteht aus der unten beschriebenen Chlorsalylsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam. Eine ziemlich gesättigte, heisse, wässerige Lösung der Chlorsalylsäure wird mit der

[1]) Kolbe und Lautemann, Annalen der Chemie Bd. 115, S. 187.

entsprechenden, am besten überschüssigen Menge Natriumamalgam in einer möglichst flachen Schaale 12 Stunden lang auf etwa 100°C. erhitzt, darauf die an Chlornatrium reiche, stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt und kalt mit Salzsäure neutralisirt. Die erst milchig, hernach aber als krystallinisch flockige Masse sich abscheidende Salylsäure wird abfiltrirt, ausgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eine andere Darstellungsmethode, wonach sich die Salylsäure leicht in grosser Menge bereiten lässt, hat kürzlich Griess[1]) aufgefunden. Dieselbe besteht darin, dass man in mit salpetriger Säure gesättigten und dann bis zum Sieden erhitzten Alkohol eine kochende alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure einträgt, und dann in die siedende Mischung noch einen andauernden Strom von salpetriger Säure leitet. Die Mischung nimmt dabei eine dunkelbraunrothe Farbe an, und giebt so lange Stickgas aus, bis alle Amidobenzoësäure zersetzt ist. Man entfernt den überschüssigen Alkohol durch Destillation und reinigt die gewöhnlich röthlich gefärbte rückständige Säure am besten durch Sublimation. Diese Säure ist nicht, wie man erwarten sollte, Benzoësäure, sondern Salylsäure. Die Reaction verläuft im Sinne der S. 98 bereits gegebenen Zersetzungsgleichung. Nur bedarf die dortige Angabe insofern einer Berichtigung, als nicht Benzoësäure, sondern eben Salylsäure resultirt.

Das chemische Verhalten der Salylsäure in Bezug auf ihre Zersetzungen ist noch nicht untersucht. Voraussichtlich ist der Kohlenwasserstoff, welcher aus dem salylsauren Natron durch Erhitzen mit Kalkhydrat entstehen wird, isomer und nicht identisch mit dem Benzol der Benzoësäure. Gleichfalls dürfte, vorausgesetzt, dass die Salylsäure beim Durchgang durch den Thierkörper dieselbe Veränderung erleidet, wie die Benzoësäure, die resultirende Salursäure mit der Hippursäure auch nur isomer sein.

Die salylsauren Salze sind durchgehends in Wasser löslich. Erst wenige davon sind genauer untersucht.

Salylsaurer Baryt: $BaO . C_{14} H_5 O_3 + 2 HO$, durch Auflösen der Salylsäure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure erhalten, setzt sich aus der durch starkes Eindampfen sehr concentrirten Lösung beim späteren freiwilligen Verdunsten in concentrisch zu harten Warzen gruppirten Krystallen ähnlich dem salicylsauren Baryt ab. Er verliert sein Krystallwasser bei 100° C. vollständig. (Der benzoësaure Baryt scheidet sich bei mässiger Concentration der wässerigen Lösung schon während des Einkochens auf der Oberfläche als dünne Krystallkruste ab, und fällt während des Erkaltens in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen nieder. Auch verliert er seine beiden Atome Krystallwasser viel leichter als jenes Salz.

Salylsaurer Kalk: $CaO . C_{14} H_5 O_3 + 3 HO$, wie das vorige Salz

---

[1]) Privatmittheilung.

dargestellt, krystallisirt demselben ähnlich in unansehnlichen Warzen, nie in den schönen atlasglänzenden langen Nadeln des benzoësauren Kalks. Er verliert sein Krystallwasser nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, aber bei 100° C. vollständig.

Das Zinksalz krystallisirt beim langsamen Verdunsten unter dem Mikroskop, den Eisblumen ähnlich. Beim Kochen setzt die Lösung eine weisse amorphe Masse, wohl ein basisches Salz (?), ab. — Das Silbersalz ist nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten. Wird wässerige Salylsäure mit überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd gekocht, und die heiss filtrirte Lösung über Schwefelsäure im Vacuum bei Abschluss des Lichtes verdunstet, so scheidet sich ein Salz in undeutlichen Krystallblättchen ab, dessen Zusammensetzung annähernd die einer Verbindung von salylsaurem Silberoxyd mit Salylsäurehydrat ist. — Mit der aus der Amidobenzoësäure bereiteten Salylsäure hat Griess nach demselben Verfahren ein beim Erkalten der heissen Lösung in Nadeln auskrystallisirendes Silbersalz von der Zusammensetzung: $AgO \,.\, C_{14}H_5O_3$ erhalten. Worin der Grund dieser Verschiedenheit liegt, bleibt noch aufzuklären.

Chlorsalylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4,Cl)O_3 + HO._pC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}],O.$ — Sie ist der Chlorbenzoësäure und dem Salicylsäurechlorid: $(C_{17}H_5O_2)[\mathbf{C_2O_2}]Cl$, isomer und früher als Chlorbenzoësäure angesehen.

Die Chlorsalylsäure [1]) krystallisirt in langen feinen, seideglänzenden Nadeln, denen der Salicylsäure einiger Maassen ähnlich, von welcher sie sich aber dadurch leicht unterscheidet, dass sie Eisenchlorid nicht violett färbt, sondern damit nur einen gelben Niederschlag erzeugt. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich, und setzt sich beim Erkalten krystallinisch ab. Ein Theil Chlorsalylsäure erfordert 881 Thle. Wasser von 0° C. zur Lösung (die isomere Chlorbenzoësäure bedarf 2840 Thle. Wasser von derselben Temperatur). Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Sie schmilzt bei 140° C. (die Chlorbenzoësäure bei 152° C.), und lässt sich unverändert sublimiren. Sie wird eben so wenig, wie die Chlorbenzoësäure durch Kochen mit concentrirter Kalilauge verändert, theilt aber mit ihr die Eigenschaft, durch Schmelzen mit Kalihydrat sich in Salicylsäure zu verwandeln.

Die Darstellung der Chlorsalylsäure geschieht vermittelst des Chlorsalylsäurechlorids auf folgende Weise. Man vermischt in einer tubulirten Retorte 1 Aeq. trockenes salicylsaures Natron und 2 Aeq. gepulver-

---

[1]) Chiozza, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 36, S. 102. — Limpricht und Uslar, Annalen der Chemie, Bd. 102, S. 264. — Kolbe und Lautemann, a. a. O.

ten fünffach Chlorphosphor mit einem gekrümmten Glasstabe möglichst gut, destillirt die Mischung nach beendeter, meist sofort beginnender Salzsäureentwickelung, und rectificirt das Destillat. Was über 240° C. übergeht, besteht hauptsächlich aus Chlorsalylsäurechlorid, enthält aber ausserdem noch etwas Salicylsäurechlorid, sowie ein in kochendem Wasser und heisser Kalilauge unlösliches Oel, das Chlorsalyltrichlorid, beigemengt. Diese Mischung kann sofort zur Darstellung der Chlorsalylsäure benutzt werden. Man trägt sie zu diesem Zwecke nach und nach in siedendes Wasser ein, wodurch das Chlorsalylsäurechlorid in Salzsäure und Chlorsalylsäure zerlegt wird: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,Cl + 2HO = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O + HCl$. In gleicher Weise geht die kleine Quantität beigemengtes Salicylsäurechlorid in Salicylsäure über. Die heisse, saure, wässerige Lösung wird von dem schweren ungelösten Oele abgegossen; beim Erkalten scheidet sich dann die Chlorsalylsäure, ein weisses voluminöses Magma von kleinen Krystallen bildend, ab. Die kleine Menge Salicylsäure bleibt grösstentheils in der Mutterlauge zurück. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser hat man erstere meist völlig rein; man überzeugt sich von der Abwesenheit der Salicylsäure leicht durch das Ausbleiben der violetten Färbung mit Eisenchlorid.

Von den Salzen der Chlorsalylsäure sind nur das Baryt- und Silbersalz dargestellt.

Der chlorsalylsaure Baryt: $BaO.C_{14}(H_4, Cl)O_3$, ist leicht löslich in Wasser, die heiss gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse, oder die Kryställchen gruppiren sich zu kleinen glänzend weissen Warzen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

Das chlorsalylsaure Silberoxyd: $AgO.C_{14}(H_4, Cl)O_3$, fällt aus der siedenden wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes, auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd sogleich in kleinen schweren Krystallen zu Boden. Aus der darüber stehenden Mutterlauge setzen sich beim Erkalten noch grössere Krystalle desselben Salzes ab.

Salicylsäure.

Oxysalylsäure; ist früher auch wohl Spirsäure oder Spiroylsäure genannt.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}H_5O_5 = HO.{}_pC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$. — Sie ist isomer mit der Oxybenzoësäure (vergl. S. 92). Die Salicylsäure ist eine leicht und schön krystallisirende Säure. Man erhält sie beim freiwilligen Verdunsten ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösung in grossen, schiefen, vierseitigen Säulen. Aus heisser wässeriger

Lösung scheidet sie sich während des Erkaltens meist in feinen oft zolllangen Nadeln ab. Ueberhaupt sind ihre Krystallisationen durchaus verschieden von denen der Benzoësäure. — Sie ist völlig geruchlos, schmeckt süsslich sauer, im Schlunde reizend, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem in ziemlicher Menge, sehr reichlich in Alkohol und Holzgeist und besonders in Aether löslich. Ein Theil Salicylsäure braucht 1087 Thle. Wasser von 0° C. zur Lösung. Die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete wässerige Lösung derselben reagirt deutlich sauer. Sie schmilzt bei 159° C., erstarrt wieder bei 157° C., sublimirt bei etwa 200° C., ohne zu sieden, in stark glänzenden feinen Nadeln, und lässt sich in reinem Zustande bei behutsamem Erhitzen vollständig und unzersetzt überdestilliren. Beim starken Erhitzen über ihre Siedetemperatur zerlegt sie sich partiell in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure. — Die Salicylsäure ist ausgezeichnet und leicht zu erkennen durch die intensiv violette Farbe, welche ihre Lösung in Berührung mit Eisenchloridlösung, überhaupt mit den löslichen Eisenoxydsalzen annimmt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass im Ueberschuss vorhandene stärkere Säuren die Färbung aufheben.

Die Salicylsäure lässt sich auf mehrfache Weise und aus verschiedenem Material darstellen. Die bei Weitem vortheilhafteste Darstellungsmethode gewährt das aus *Gaultheria procumbens* gewonnene, käufliche Gaultheriaöl (Wintergreenöl). Dieses besteht fast ganz (zu 90 Procent) aus salicylsaurem Methyloxyd und enthält daneben eine kleine Menge eines wie das Terpentinöl zusammengesetzten indifferenten Kohlenwasserstoffs. Um daraus die Salicylsäure[1]) zu gewinnen, wird dasselbe mit mässig concentrirter Natronlauge längere Zeit gekocht, bis keine bemerkliche Menge Methyloxyhydrat mehr fortgeht, was leicht am Geruch zu erkennen ist. Beim Vermischen des Gaultheriaöls mit der Natronlauge vereinigen sich beide zuerst zu einer compacten krystallinischen Salzmasse, methylsalicylsaures Kali, welches Salz hernach beim Kochen in Methyloxydhydrat und salicylsaures Kali sich zersetzt. Aus dieser Lösung wird hernach die Salicylsäure durch Salzsäure krystallinisch gefällt, dann auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die Salicylsäure kann ferner, aber viel weniger vortheilhaft, aus dem Salicin dargestellt werden[2]), einer zu der Classe der Glucoside gehörenden, in der Weide und anderen Pflanzen sich findenden weissen krystallinischen Substanz. Man schmilzt Kalihydrat in einer Silberschaale und trägt das Salicin, wenn die Masse flüssig ist, in kleinen Portionen unter Umrühren ein. Die Masse bräunt sich, bläht sich auf und giebt viel Wasserstoffgas aus. Die Reaction geht bisweilen von selbst fort, ohne dass man nöthig hat, zunächst weiter zu erhitzen. Ueberhaupt darf die

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 10, S. 327; Bd. 13, S. 90 und 113. Auch in Annalen der Chemie, Bd. 52, S. 333.

[2]) Gerhardt, Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 21.

Masse nicht zu heiss werden und dürfen brenzliche Dämpfe nicht auftreten. Die Masse wird schliesslich so lange erhitzt, bis die Wasserstoffgasentwickelung völlig aufgehört hat; auch muss Kalihydrat immer im Ueberschuss vorhanden sein, da sich sonst statt der Salicylsäure das Salicylaldehyd bildet. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln wird die anfangs braune Masse zuletzt gelblich, fast farblos. Sie wird nun in Wasser gelöst und die Salicylsäure mit Salzsäure gefällt. — Diese Bildung der Salicylsäure aus Salicin ist leicht zu verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass das Salicin plus zwei Atome Wasser, die Elemente von 1 At. Traubenzucker und 1 At. Salicylalkohol enthält, in welche Verbindungen es sich auch durch Behandlung mit verdünnten Säuren oder durch Ferment umwandelt. Es ist in obigem Falle der Salicylalkohol, welcher nach Analogie der Alkohole überhaupt, durch schmelzendes Kalihydrat unter Wasserstoffgasentwickelung in die zugehörende Säure übergeht.

Auch das Salicylaldehyd kann durch den gleichen Process, so wie durch Oxydation an der Luft bei Gegenwart von Platinmohr, oder durch Kochen der Barytverbindung mit Silberoxyd in Salicylsäure verwandelt werden. Ferner entsteht dieselbe aus dem Indigblau und der Anthranilsäure beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 300° C., aus letzterer auch beim Einleiten von salpetriger Säure [1]) in ihre wässerige Lösung. — Cumarinsäure [2]) (Acetosalicylsäure) zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure und Essigsäure. Auch bildet sich Salicylsäure beim Erhitzen von benzoësaurem Kupferoxyd und der Kupferverbindung des Salicylaldehyds [3]).

Endlich lässt sich die Salicylsäure auch aus Phenyloxydhydrat und Kohlensäure, deren Bestandtheile sie enthält, direct zusammensetzen [4]). Dies gelingt auf die Weise, dass man trockne Kohlensäure in gelinde erhitztes Phenyloxydhydrat leitet, welches den Boden einer Digerirflasche höchstens einen Zoll hoch bedeckt, und in dieses kleine Stückchen von Natrium wirft. Sofort beginnt die Auflösung desselben unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. In einem gewissen Stadium des Zersetzungsprocesses wird die Flüssigkeit trübe, setzt bald darauf eine krystallinische Substanz ab und verdickt sich in Folge davon in dem Maasse, dass das Natrium sich nur schwierig mehr auflöst. Man muss dann die Masse, unter stetem gelindem Erhitzen mit einer kleinen Spiritusflamme, beständig umrühren und darf überhaupt von vorn herein nur so viel Natrium zusetzen, dass, wenn die Flüssigkeit sich verdickt, nur noch wenig davon ungelöst ist. Zuletzt hat man nach gut geleiteter Operation einen schneeweissen steifen Brei, welcher neben unverändertem Phenyloxydhydrat haupt

---

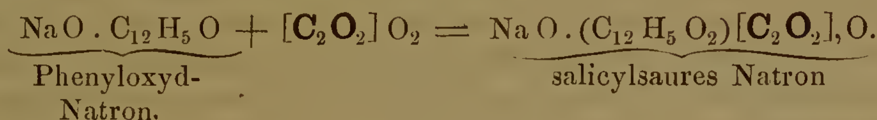
[1]) Gerland, Annalen der Chemie, Bd. 86, S. 148.

[2]) Delalande, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 6, S. 343. Auch Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 336.

[3]) Ettling, Annalen der Chemie, Bd. 54, S. 77.

[4]) Kolbe und Lautemann, Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 201.

sächlich phenyloxydkohlensaures Natron, ausserdem aber nicht unbedeutende Mengen von salicylsaurem Natron enthält. Die Bildung des letzteren aus dem primär erzeugten Phenyloxyd-Natron und Kohlensäure erklärt sich dadurch, dass die Kohlensäure eins ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome an das Phenyloxyd abgiebt, damit Oxyphenyl erzeugend, welches letztere die Stelle des eliminirten Sauerstoffs der Kohlensäure ausfüllt, wie sich in folgender Gleichung ausspricht:



$$\underbrace{NaO . C_{12}H_5O}_{\text{Phenyloxyd-Natron.}} + [C_2O_2]O_2 = \underbrace{NaO . (C_{12}H_5O_2)[C_2O_2],O.}_{\text{salicylsaures Natron}}$$

Dass das fertig gebildete Phenyloxyd-Natron, wenn man es in einem Strom von trockner Kohlensäure erhitzt, sich partiell in salicylsaures Natron umwandelt, ist durch Versuche erwiesen.

Um die Salicylsäure aus jenem Gemisch ihres Natronsalzes mit phenyloxydkohlensaurem Natron und freiem Phenyloxydhydrat zu gewinnen, wird das Ganze mit Wasser übergossen, dann bis zur deutlich sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, und die wässerige Lösung sammt der obenauf schwimmenden starken Oelschicht mit concentrirter wässeriger Lösung von kohlensaurem Ammoniak wiederholt tüchtig durchgeschüttelt. Die von dem Phenyloxydhydrat nun möglichst gut getrennte, alkalisch reagirende wässerige Lösung wird durch Kochen eingeengt, und sobald sie anfängt sauer zu werden, filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Die hierdurch ausgeschiedene Salicylsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Zusatz von etwas reiner Thierkohle, chemisch rein.

Verwandlungen der Salicylsäure. Bei raschem, starkem Erhitzen zerfällt die Salicylsäure partiell in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat; besser gelingt dies durch starkes Erhitzen mit Glaspulver. Diese Zersetzung ist vollständig, wenn man die Salicylsäure mit Aetzbaryt oder Aetzkalk erhitzt; sie erfolgt ebenfalls durch Erhitzen einer Auflösung von Salicylsäure in Amyloxydhydrat auf 250° C., wobei letzteres ganz unverändert bleibt.

Chlor, Brom und Jod substituiren sehr leicht eins und mehrere Wasserstoffatome der Salicylsäure; selbst die wässerige Lösung der Salicylsäure nimmt beim Erhitzen eine beträchtliche Menge Jod auf; doch erfahren die gebildeten Jodsalicylsäuren bei dieser Temperatur eine weitere partielle Zersetzung in Kohlensäure und Jodphenylsäuren.

Starke Salpetersäure verwandelt die Salicylsäure in der Kälte, wie auch verdünnte Salpetersäure beim Erhitzen, in Nitrosalicylsäure. Heisse rauchende Salpetersäure erzeugt damit Trinitrophenylsäure.

Ueber das Verhalten der Salicylsäure gegen fünffach Chlorphosphor gehen die Angaben der Chemiker weit aus einander, und es bedarf einer wiederholten gründlichen Untersuchung, um die

vorhandenen Widersprüche zu lösen. Nach Gerhardt[1]) erhält man als Destillationsproduct eine rauchende, mit Wasser sich zerlegende Flüssigkeit, welche damit Salicylsäure liefert, woraus derselbe schloss, dass diese Flüssigkeit hauptsächlich aus Salicylsäurechlorid: $(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]Cl$ bestehe. — Chiozza[2]), welcher das flüssige Product der Destillation eines Gemenges von fünffach Chlorphosphor und Salicylsäure rectificirte, und die zwischen 200⁰ und 250⁰ C. übergehende Portion gesondert auffing, beschreibt letztere als eine ölige, das Licht stark brechende und erstickend riechende Flüssigkeit, die von kaltem Wasser nur langsam zersetzt werde, aber mit kochendem Wasser augenblicklich in Salzsäure und Chlorsalylsäure zerfalle. —

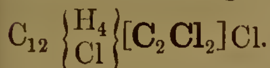
Nach Couper[3]) erfolgt die Zersetzung in ganz anderem Sinne. Chlorwasserstoffgas entweicht gleich zu Anfang in Menge, aber selbst beim Erhitzen gehen nachher nur Spuren von Phosphoroxychlorid über. Wird, wenn bei allmälig gesteigerter Hitze die Temperatur des Rückstandes 285⁰ C. erreicht hat, die Vorlage gewechselt, so destillirt der grösste Theil dieses Rückstandes zwischen 285⁰ und 295⁰ C. als farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit ab. Diese ist nach Couper nach der Formel: $C_{14}H_4Cl_3PO_6$ zusammengesetzt. Er nennt sie Salicyl-Trichlorophosphat. Sie soll sich mit Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure und Salicylsäure zerlegen, bei langsamer Zersetzung an feuchter Luft aber in eine dreibasische, Phosphosalicylsäure genannte Säure von der Zusammensetzung: $C_{14}H_7PO_{12}$ übergehen. Sodann soll jenes Salicyl-Trichlorophosphat bei rascher Destillation eine reichliche Menge von Salzsäure ausgeben, und über 300⁰ C. eine überdestillirende Flüssigkeit liefern, welche nach mehreren Tagen grosse Krystalle einer nach der Formel: $C_{14}H_4ClPO_8$ zusammengesetzten Verbindung (Salicyl-Monochlorophosphat) absetzt.

Von den obigen Beobachtungen weichen in manchen Punkten wiederum diejenigen ab, welche ich selbst unlängst in Gemeinschaft mit Lautemann[4]) hierüber gemacht habe. Es ist für die Natur der Producte gewiss nicht ohne erheblichen Einfluss, in welchem Aequivalentverhältnisse man die Salicylsäure und den Chlorphosphor zusammenbringt. Chiozza scheint gleiche Aequivalente aufeinander haben einwirken zu lassen; Couper hat die doppelte Menge des letzteren angewandt. Auch wir mischten ein Aequivalent Salicylsäure mit zwei Aeq. fünffach Chlorphosphor. Wegen der sehr heftigen Reaction, die sofort erfolgt, wenn beide die gewöhnliche Zimmertemperatur haben, ist es rathsam, die im Retortenbauche befindliche abgewogene Menge des vorher gepulverten Chlorphosphors durch längeres Eintauchen in Eiswasser durch und durch

1) Annalen der Chemie, Bd. 89, S. 360.
2) Daselbst, Bd. 83, S. 317.
3) Daselbst, Bd. 109, S. 369.
4) Daselbst, Bd. 115, S. 183.

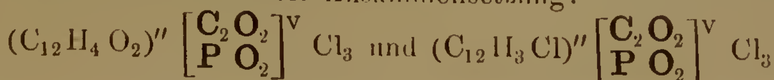
möglichst zu erkälten und dann erst die Salicylsäure einzutragen. Beide lassen sich nun durch Umrühren mit einem krummen Glasstabe gut mischen, was gleichwohl rasch geschehen muss, da trotz der Abkühlung alsbald eine lebhafte Reaction erfolgt. Dabei verflüssigt sich der Inhalt der Retorte und unter mässigem Aufblähen entweicht Salzsäure in solchem Strom, dass die Operation nothwendig entweder unter einem sehr gut ziehenden Rauchfange, oder im Freien vorgenommen werden muss. Phosphoroxychlorid geht fast gar nicht über, und bei nachherigem Erhitzen fängt erst weit über der Siedetemperatur des Phosphoroxychlorids eine farblose rauchende Flüssigkeit an überzudestilliren. Der Rest bläht sich stark auf und es hinterbleibt, nachdem die Temperatur zuletzt ziemlich hoch gestiegen ist, eine leichte schwammige Kohle. Zugleich mit jenem Liquidum geht immer eine nicht unbeträchtliche Menge fünffach Chlorphosphor in die Vorlage über, wovon sich jedoch jenes leicht abgiessen lässt.

Wird dieses flüssige Destillat rectificirt, so destillirt zuerst Phosphoroxychlorid ab, und nachher steigt die Siedetemperatur ziemlich rasch auf 260° C.; der grösste Theil der Flüssigkeit geht nun zwischen 260° und 270° C. über; zuletzt erhebt sich die Temperatur noch auf 300° C. Was zwischen etwa 240° und 300° C. überdestillirt ist, zerlegt sich, wenn man es in siedendes Wasser einträgt, in Salzsäure, Salicylsäure und Chlorsalylsäure, und hinterlässt ein indifferentes Oel, welches, nachdem ihm durch wiederholtes Kochen mit wässeriger Kalilauge die noch beigemengte Salicylsäure und Chlorsalylsäure entzogen ist, bei der Rectification constant bei 260° C. siedet, und nach dem Erkalten allmälig krystallinisch erstarrt. Dieses ist Chlorsalyltrichlorid:



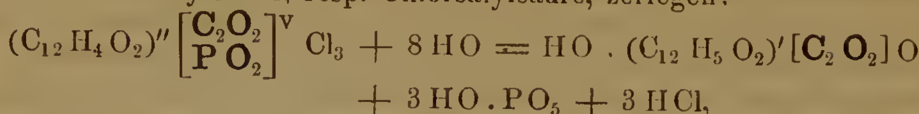
$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]Cl.$

Wenn man von diesem letzteren Zersetzungsproduct, welches jedenfalls auch dem von Couper untersuchten Destillat noch beigemengt gewesen ist, absieht, und wenn man weiter erwägt, dass bei der Destillation des Gemenges von Salicylsäure und Chlorphosphor kein Phosphoroxychlorid frei wird, dass aber bei der Rectification des Destillats Phosphoroxychlorid in ziemlicher Menge auftritt, und dass das spätere Destillat mit Wasser ein Gemenge von Salicylsäure und Chlorsalylsäure liefert, so darf man hieraus mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, entweder dass zunächst ein Gemenge von Salicylsäurechlorid und Chlorsalylsäurechlorid: $(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]$, Cl und $(C_{12}H_4Cl)[C_2O_2]$, Cl entsteht und dass jedes der beiden Chloride mit Phosphoroxychlorid zu Verbindungen sich vereinigt, die erst weit über dem Siedepunkte des Phosphoroxychlorids hinaus in die näheren Bestandtheile zerfallen, oder, mit Berücksichtigung der von Couper analysirten phosphorhaltigen Verbindungen, dass zwei Substanzen von der Zusammensetzung:



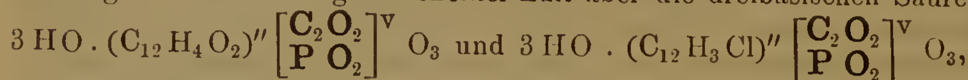
$(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\ O_2\end{matrix}\right]^{V}Cl_3$ und $(C_{12}H_3Cl)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\ O_2\end{matrix}\right]^{V}Cl_3$

sich bilden, die sich beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure, resp. Chlorsalylsäure, zerlegen:



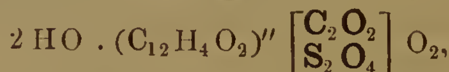
$$(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}Cl_3 + 8\,HO = HO\,.\,(C_{12}H_5O_2)'[C_2O_2]\,O + 3\,HO\,.\,PO_5 + 3\,HCl,$$

bei langsamer Zersetzung an feuchter Luft aber die dreibasischen Säuren:



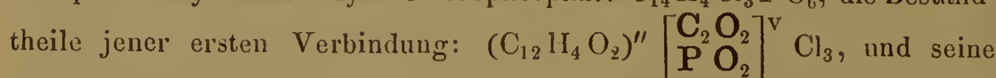
$$3\,HO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}O_3 \text{ und } 3\,HO\,.\,(C_{12}H_3Cl)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}O_3,$$

erzeugen, deren erstere eine der zweibasischen Sulfosalicylsäure:

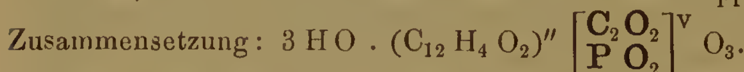


$$2\,HO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2,$$

analoge Zusammensetzung haben würde. Wirklich enthält das von Couper analysirte Salicyltrichlorophosphat: $C_{14}H_4Cl_3PO_6$, die Bestandtheile jener ersten Verbindung:

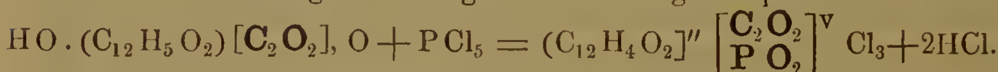


$(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}Cl_3$, und seine Phosphosalicylsäure: $C_{14}H_7PO_{12}$, welche nach ihm eine dreibasische Säure ist, die Bestandtheile der Säure von der supponirten rationellen Zusammensetzung:



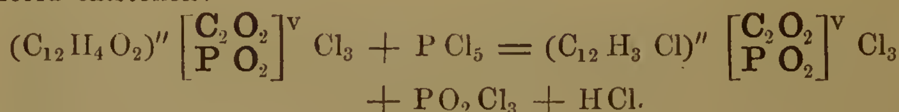
$3\,HO\,.\,(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}O_3$.

Die Bildung jenes sogenannten Salicyltrichlorophosphats lässt sich nach dieser Auffassung durch folgende Gleichung interpretiren:



$$HO\,.\,(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2],\,O + PCl_5 = (C_{12}H_4O_2]''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}Cl_3 + 2HCl.$$

Durch Einwirkung eines anderen Atoms Fünffach-Chlorphosphor auf das Salicyltrichlorophosphat bei höherer Temperatur würde daraus die chlorreichere Verbindung: $(C_{12}H_3Cl)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}Cl_3$, nebst Phosphoroxychlorid entstehen:



$$(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}Cl_3 + PCl_5 = (C_{12}H_3Cl)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\P\,O_2\end{matrix}\right]^{v}Cl_3 + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Acetoxylchlorid vereinigt sich mit der Salicylsäure unter Salzsäurebildung zur Acetoxyl-Salicylsäure: $HO\,.\,C_{14}(H_4, C_4H_3O_2)\,O_5$. Die Mischung beider wird beim Erwärmen flüssig, während Salzsäure entweicht. Nachdem das überschüssige Chloracetyl verjagt ist, erstarrt die Lösung beim Erkalten krystallinisch. Das Product ist in kaltem Wasser unlöslich. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt die Acetoxyl-Salicylsäure in büschelförmig gruppirten feinen Prismen, nachdem die erkaltende Flüssigkeit zuerst milchig geworden war. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, zeigt gegen Eisenchlorid die Reaction der Salicylsäure, schmilzt leicht und entwickelt, wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, den stechenden Geruch nach Essigsäure [1]).

---

[1]) v. Gilm, Annalen der Chemie Bd. 112, S. 181.

Durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird die Salicylsäure in Chloranil umgewandelt. — Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich damit zu Sulfosalicylsäure: $2\,HO\,.\,(C_{12}H_4O_2)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_2$. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein erfolgt eine Zersetzung unter Bildung von Ameisensäure. — Beim Durchgange durch den Thierkörper wird die Salicylsäure in Salicylursäure umgewandelt.

Wasserfreie Salicylsäure (Salicylsäureanhydrid): $C_{14}H_5O_5$. Diese Verbindung ist noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt worden. Man erhält sie nach Gerhardt[1]) durch Zersetzung von trockenem salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid, welche man im Verhältniss von 6 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren in einem Kolben allmälig auf 150° C. erwärmt. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist nicht so einfach, wie bei der Darstellung der wasserfreien Benzoësäure und anderer Säuren, was sich schon daraus ergiebt, dass stets eine gewisse Menge Salzsäure frei wird. Das Product ist äusserst hart und sehr schwer aus dem Gefässe loszumachen. Beim Erhitzen mit Wasser, welches daraus Chlornatrium und phosphorsaures Natron aufnimmt, wird es zu einer weichen zähen Masse, welche erst nach einiger Zeit wieder fest wird. Diese klebrige Masse löst sich nur theilweise in kochendem Alkohol, und beim Erkalten scheidet sich das Gelöste in Form eines dicken Oels ab, welches gleichfalls nach einiger Zeit fest wird. Dies ist die wasserfreie Salicylsäure. Sie ist auch in siedendem Aether löslich, bei dessen Verdunsten sie wiederum nur als amorphe biegsame Masse hinterbleibt. Beim Sieden mit Wasser ertheilt sie diesem eine saure Reaction; von heissen wässerigen Alkalien wird sie leicht gelöst unter Bildung von salicylsaurem Salz.

Der Theil der klebrigen Masse, welcher beim Kochen mit Alkohol ungelöst bleibt, wird auch nicht von siedendem Aether gelöst, noch wirkt siedendes Wasser darauf ein. Diese Substanz ist im trockenen Zustande weiss und pulverig, amorph. Sie schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse gesteht. Sie ist nach der Formel $C_{14}H_4O_4$ zusammengesetzt, enthält also die Bestandtheile der wasserfreien Salicylsäure minus ein Atom Wasser. Sie ist von Gerhardt nach Analogie des Lactids, welches zur wasserfreien Milchsäure in der gleichen Beziehung steht, Salicylid genannt. Es ist zur Zeit nicht mit Gewissheit anzugeben, welches die rationelle Zusammensetzung des Salicylids ist. Vielleicht ist es eine Doppelsäure von 1 Atom Salicylsäureanhydrid und 1 Atom einer Säure von der Zusammensetzung: $C_{14}H_3O_3$; Salicylid = $C_{14}H_5O_5\,.\,C_{14}H_3O_3$. Die Säure: $HO\,.\,C_{14}H_3O_3$, welche ich Lasyl-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 87, S. 159.

säure nennen will, würde zur Salylsäure und Salicylsäure in ähnlicher Relation stehen, wie die Acrylsäure zur Propionsäure und Milchsäure.

Mit der Bildung [1]) des Salicylids steht offenbar die Salzsäureentwickelung im Zusammenhange, welche man bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron stets beobachtet. Bei dieser Reaction ist das Salicylid secundäres Zersetzungsproduct der wasserfreien Salicylsäure: $C_{14}H_5O_5 = C_{14}H_4O_4 + HO$. Das hierbei gebildete Wasser erzeugt dann in Berührung mit unzersetztem Phosphoroxychlorid nothwendig Salzsäure.

Das Salicylid wird durch Kochen mit wässerigem kohlensaurem Natron nicht verändert, auch heisse Ammoniakflüssigkeit wirkt nur langsam darauf ein, aber heisse Kalilauge verwandelt es ziemlich rasch in salicylsaures Kali. Wie es scheint, nimmt hierbei die Lasylsäure die Elemente von 2 Atomen Wasser auf, damit Salicylsäure bildend.

Salicylsäure-Essigsäure [2]): $C_{14}H_5O_5 . C_4H_3O_3$. Chloracetyl wirkt schon in der Kälte heftig auf salicylsaures Natron ein. Die Mischung wird zuerst flüssig, erhärtet aber nach sehr kurzer Zeit. Zertheilt man das Product in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, so löst sich alles unter Aufbrausen auf, und die Lösung enthält neben Chlornatrium salicylsaures und essigsaures Natron.

Salicylsäure-Benzoësäure: $C_{14}H_5O_5 . C_{14}H_5O_3$, entsteht leicht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salicylsaures Natron. Es resultirt eine biegsame, schwierig zu reinigende Masse, welche durch siedendes Wasser rasch gelöst und in Benzoësäure- und Essigsäurehydrat umgewandelt wird. Aether löst die Verbindung auf. Beim Erhitzen wird sie zerlegt und geht grösstentheils in benzoësaures Phenyloxyd über.

Salicylsäure - Toluylsäure [3]): $C_{14}H_5O_5 . C_{14}H_7O_3$. Uebergiesst man trockenes salicylsaures Natron mit der äquivalenten Menge Toluylsäurechlorid und erhitzt, bis der Geruch des letzteren verschwunden ist, so erhält man nach dem Erkalten eine harte Masse, aus welcher sich das Kochsalz nur schwierig mit kaltem Wasser ausziehen lässt, und die man daher am besten mit Wasser und Aether (oder Schwefelkohlenstoff) schüttelt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Die Aetherschicht, welche die gebildete Salicylsäure-Toluylsäure aufgelöst enthält, wird abgenommen, noch einige Male mit Wasser gewaschen und dann der Aether in gelinder Wärme verdampft; das noch anhängende Wasser lässt man schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure abdunsten. Die Salicylsäure-Toluylsäure bleibt als gelbliche zähe, amorphe, dem venetianischen

---

[1]) Sie kann vermieden werden, wenn man das Phosphoroxychlorid mit wasserfreiem Aether verdünnt, und so die Reaction mässigt.

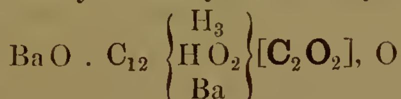
[2]) Gerhardt a. a. O.

[3]) Kraut, Archiv der Pharmacie Bd. 96, S. 271. — Auch Chemisches Centrallblatt 1859, S. 84.

Terpentin ähnliche Masse zurück. Beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und toluylsaures Phenyloxyd.

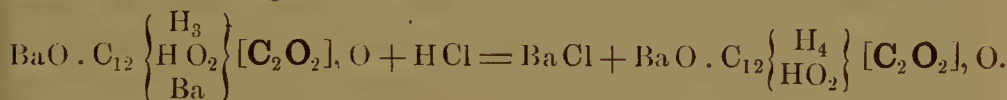
Die Salicylsäure-Cuminsäure wird ebenso wie die vorige Verbindung bereitet und verhält sich derselben ganz ähnlich.

Salicylsaure Salze [1]. Die Salicylsäure ist eine einbasische Säure, und bildet nur neutrale Salze. Mit Basen verbunden (nicht als Salicylsäurehydrat) ist sie fähig, ein Atom Wasserstoff ihres Oxyphenylradicals gegen Metalle und Alkoholradicale zu vertauschen. Derartige Verbindungen sind der barynm-salicylsaure Baryt:

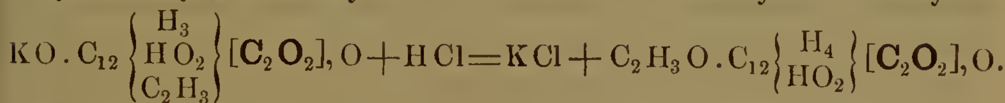


$$BaO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\ H\,O_2\\ Ba\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O$$

und das methyl-salicylsaure Kali: $KO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\ H\,O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O$. Die darin enthaltenen substituirten Salicylsäuren sind jedoch sehr unbeständig, und zerfallen sofort, wenn man ihren Salzen die Basis entzieht, unter Wasserzersetzung in der Weise, dass für das substituirende Glied, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wassers vereinigt, wieder Wasserstoff eintritt. Die Zersetzung jenes barynm-salicylsauren Baryts und des methylsalicylsauren Kalis durch je ein Atom Salzsäure erfolgt im Sinne der nachstehenden Gleichungen:



$$\underbrace{BaO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\ H\,O_2\\ Ba\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O}_{\text{Barynm-salicylsaurer Baryt}} + HCl = BaCl + \underbrace{BaO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\ HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O.}_{\text{Salicylsaurer Baryt}}$$



$$\underbrace{KO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\ H\,O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O}_{\text{Methyl-salicylsaures Kali}} + HCl = KCl + \underbrace{C_2H_3O \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\ HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O.}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd}}$$

Man ist bisher nur gewohnt gewesen, Haloide, Untersalpetersäure, Amid u. a. in die Säureradicale für Wasserstoff substituirend eintreten zu sehen. Dass auch Metalle und Alkoholradicale an dieser Stelle für Wasserstoff fungiren, erschien so ungewöhnlich, dass man die Natur dieses einfachen Substitutionsprocesses längere Zeit hindurch verkannte (vergl. Annalen der Chemie Bd. 115, S. 157). Seit der Entdeckung jener Verbindungen von Piria galt deshalb die Salicylsäure als zweibasische Säure: $2\,HO \,.\, C_{14}H_4O_4$, der barynm-salicylsaure Baryt und die ähnlich constituirten Verbindungen als neutrale Salze, der neutrale salicylsaure

---

[1] Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 13, S. 87; auch in Annalen der Chemie Bd. 52, S. 333. — Piria, Nuovo Cimento Bd. 1, S. 1, und Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. 6, S. 195. — Im Auszuge in Annalen der Chemie Bd. 93, S. 262. — Kolbe und Lautemann, daselbst Bd. 115, S. 157.

Baryt: $BaO.C_{14}H_5O_5$, und das salicylsaure Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{14}H_5O_5$, als saure Verbindungen: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_4O_4$ und $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\HO\end{matrix}\right\}.C_{14}H_4O_4$.

Abgesehen von allen anderen Argumenten, welche gegen die zweibasischen Eigenschaften der Salicylsäure sprechen, liefert allein schon die chemische Natur des salicylsauren Methyloxyds einen hinreichenden Beweis gegen die Vorstellung, dass dasselbe ein saurer Aether sei.

Die Mehrzahl der salicylsauren Salze giebt beim Erhitzen Phenyloxydhydrat aus.

Salicylsaures Kali: $KO.C_{14}H_5O_5 + HO$. Die heisse wässerige Lösung der Säure wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, zur Trockene verdampft, und dann der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, aus welchem das Salz beim Verdunsten in farblosen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Es verliert sein Krystallwasser erst gegen 175° C. An trockener Luft hält es sich unverändert, im feuchten Zustande nimmt es aber Sauerstoff daraus auf, färbt sich braun und wird zuletzt schwarz. Es ist auch in Aether löslich.

Salicylsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO.C_{14}H_5O_5$, scheidet sich beim Erkalten der mit Ammoniak neutralisirten und nachher durch Abdampfen concentrirten Säurelösung in Krystallschuppen aus. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 120° C., giebt beim weiteren Erhitzen Ammoniak aus. Auch die wässerige Lösung wird beim Einkochen unter Verlust von Ammoniak sauer.

Salicylsaurer Baryt: $BaO.C_{14}H_5O_5 + HO$, entsteht durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt, setzt sich beim Verdunsten der heiss filtrirten Lösung in kurzen, concentrisch vereinigten, glänzenden Nadeln ab, verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 215° C., bei 150° C. die Hälfte desselben.

Barym-salicylsaurer Baryt: $BaO.C_{14}(H_4,Ba)O_5 + 4HO$, wird durch Kochen der concentrirten wässerigen Lösung des vorigen Salzes mit starkem Barytwasser erhalten, und scheidet sich aus der in ein enghalsiges, verschliessbares Gefäss heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten in kleinen weissen Krystallblättchen ab. Man giesst hernach die Mutterlauge ab, und krystallisirt es bei möglichst abgeschlossener Luft aus heissem Wasser um. Es ist in Wasser viel weniger löslich als der salicylsaure Baryt. Die Lösung reagirt alkalisch, und scheidet beim Stehen an der Luft oder durch Einleiten von Kohlensäure kohlensauren Baryt ab. Es verliert sein Krystallwasser bei 140° C. (Piria).

Salicylsaurer Kalk: $CaO.C_{14}H_5O_5 + 2HO$, wie das Barytsalz dargestellt, setzt sich aus der wässerigen Lösung beim langsamen Verdunsten in schönen, oft sehr grossen und regelmässig ausgebildeten Octaëdern ab. Er behält sein Krystallwasser noch bei 130° C.

Calcium-salicylsaurer Kalk: $CaO.C_{14}(H_4,Ca)O_5 + 2HO$.

Wird die concentrirte heisse wässerige Lösung des vorigen Salzes mit Zucker versetzt und dann mit einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser vermischt, welche so viel Zucker enthält, dass sie sich beim Kochen nicht trübt, so scheidet sich calcium-salicylsaurer Kalk bei halbstündigem Erwärmen der Lösung im Wasserbade als schweres, aus glänzenden Körnern bestehendes Krystallpulver aus. Es ist in Wasser fast unlöslich, verliert sein Krystallwasser erst bei 180° C., und wird durch die Kohlensäure wie das entsprechende Barytsalz zersetzt (Piria).

Salicylsaure Magnesia krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in farblosen, sternförmig vereinigten Nadeln.

Salicylsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{14}H_5O_5 + HO$, schiesst aus der durch Kochen von Salicylsäurelösung mit kohlensaurem Bleioxyd (wovon ein Ueberschuss vermieden werden muss) erhaltenen, heiss filtrirten Lösung beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln an. Man kann es auch durch Fällen der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Der entstehende weisse krystallinische Niederschlag wird gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das trockene Salz wird bei 140° bis 150° C. undurchsichtig und verliert sein Krystallwasser. — Beim längeren Kochen der wässerigen Lösung zerfällt es in Salicylsäure und

Blei-salicylsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{14}(H_4, Pb)O_5$. Es bildet sich auch durch Fällen der concentrirten heissen Lösung des vorigen Salzes mit Bleiessig, als schwerer krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, den man über Aetzkalk trocknet. Das Salz ist wasserfrei, reagirt alkalisch, wird durch Kohlensäure zersetzt (Piria). Ein basisches blei-salicylsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{14}(H_4, Pb)O_5 + 3PbO$, entsteht, wenn man in die kochende wässerige Lösung des salicylsauren Bleioxyds Ammoniak eintröpfelt und dann so lange kocht, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist. Mit warmem Wasser gewaschen und über Aetzkalk getrocknet, erscheint es als leichtes, aus weissen glimmerartigen Blättchen bestehendes Pulver (Piria).

Salicylsaures Kupferoxyd: $CuO \cdot C_{14}H_5O_5 + 4HO$, erhält man am besten durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Es setzt sich beim Eindampfen der filtrirten Lösung in gelinder Wärme in langen blaugrünen Nadeln ab, die sich aus Wasser von 60° C. unverändert umkrystallisiren lassen. Es verliert sein Krystallwasser noch unter 100° C. und färbt sich dabei dunkler. Ueber 100° C. erhitzt, schmilzt es, und giebt Salicylsäure aus. Wie in Wasser, löst es sich auch in Alkohol mit grüner Farbe. Wird es mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser anhaltend gekocht, so zerfällt es in Salicylsäure und eine dunkelgrüne harzähnliche Masse, welche mit frischem Wasser gekocht,

Kupfer-salicylsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{14}(H_4, Cu)O_5 + 2HO$,

als gelbgrünes Pulver hinterlässt. Dieselbe Zersetzung bewirkt Aether schon in der Kälte. Es ist selbst in kochendem Wasser wenig löslich, unlöslich in Alkohol und Aether, verliert bei mässiger Wärme sein Krystallwasser, wird bei 180° C. zersetzt (Piria).

Kupfer-salicylsaures Kali: $KO . C_{14} (H_4, Cu) O_5 + 4 HO$. Setzt man fein gepulverte Salicylsäure nach und nach unter fleissigem Umschütteln zu einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in mässig starker Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit allmälig grün und zuletzt entsteht ein grüner Krystallbrei, welchen man auf einer porösen Unterlage trocknet und dann aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene kupfer-salicylsaure Kali krystallisirt besonders bei langsamem Verdunsten dieser wässerigen Lösung in schönen smaragdgrünen, rhombischen Tafeln, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich, verliert sein Krystallwasser schon unter 100° C. Die wässerige Lösung scheidet beim Kochen schwarzes Kupferoxyd aus und wird farblos. Die Flüssigkeit enthält dann salicylsaures Kali (Piria).

Kupfer-salicylsaurer Baryt: $BaO . C_{14} (H_4, Cu) O_5 + 4 HO$. scheidet sich beim Vermischen der wässerigen Lösung des vorigen Salzes mit Chlorbaryum als zeisiggrüner krystallinischer Niederschlag ab ist in Wasser unlöslich, verliert sein Krystallwasser zwischen 35° und 100° C. (Piria).

Salicylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{14} H_5 O_5$, wird durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser Niederschlag erhalten. Man wäscht denselben mit kaltem Wasser ab, und krystallisirt aus heissem Wasser um, wobei das Salz sich etwas schwärzt. Es krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in durchsichtigen glänzenden Nadeln.

Salicylsaures Methyloxyd[1]): $C_2 H_3 O . C_{14} H_5 O_5$. Es ist isomer mit der Anissäure und verschiedenen anderen Verbindungen, die weiter unten bei der Phloretinsäure aufgezählt sind. Es bildet den Hauptbestandtheil des Gaultheriaöls, worin es noch mit etwa 10 Proc. eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs, des bei 160° C. siedenden Gaultherylens, verunreinigt vorkommt. Dieses Oel, welches in der Parfümerie Anwendung findet, stammt von einem in New-Jersey häufig wachsenden Strauche aus der Familie der Ericeen, der *Gaultheria procumbens* (Canadischer Thee), und ist besonders in den Blüthen desselben in reichlicher Menge vorhanden. Es ist auch in der Rinde von *Betula lenta* enthalten, in letzterer ganz rein (frei von Gaultherylen), und von Winkler im Kraut von *Monotropa hypopitys* mit fast entwickelter Blüthe gefunden.

Das im Handel vorkommende Gaultheriaöl ist meist röthlich gefärbt.

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 10. S. 327. Auch in Annalen der Chemie Bd. 48, S. 60.

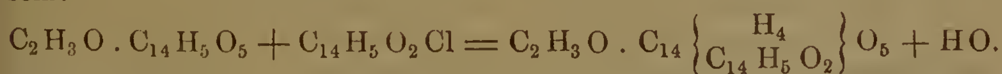
Bei der Destillation geht zuerst der flüchtigere Kohlenwasserstoff über und bei etwa 217° C. destillirt salicylsaures Methyloxyd farblos ab.

Das salicylsaure Methyloxyd lässt sich wie andere Aetherarten leicht auch aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen; man erhält es durch Destillation eines Gemisches von 2 Thln. Salicylsäure, 2 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Schwefelsäure.

Auf die eine oder andere Weise bereitet, bildet es ein farbloses, angenehm riechendes und gewürzhaft schmeckendes Oel von 1,182 specif. Gewicht bei 16° C., (H. Kopp). Es siedet unter 742 Mm. Druck bei 217° C. (corr. 223,4° C., H. Kopp), ist in Wasser nur äusserst wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl u. a. Verdünnte Eisenchloridlösung wird davon violett gefärbt.

Durch Kochen mit Kalilauge zerlegt es sich in salicylsaures Kali und Methylalkohol. Bei mässiger Temperatur aber verbindet es sich mit dem Kali unter Wasserbildung zu methyl-salicylsaurem Kali. Früher nahm man an, das salicylsaure Methyloxyd verbinde sich gradezu mit dem Kali, und schrieb deshalb jenem Aether saure Eigenschaften zu. Man nannte ihn in diesen Verbindungen „Gaultheriasäure". Sie finden sich weiter unten als methyl-salicylsaure Verbindungen beschrieben.

Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt das salicylsaure Methyloxyd in Kohlensäure und phenylsaures Methyloxyd (Anisol; s. d. Bd. I, S. 404). — Ammoniak erzeugt damit Holzgeist und Salicylamid. — Chlor und Brom substituiren darin ein bis drei Atome Wasserstoff. — Jod löst sich darin mit brauner Farbe ohne Zersetzung auf. — Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration, Temperatur und Dauer der Einwirkung in mono-, di- oder trinitrosalicylsaures Methyloxyd. — Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig darauf ein, und erzeugt damit nach Couper die nämlichen Verbindungen, welche derselbe aus der Salicylsäure mittelst fünffach Chlorphosphor erhalten hat, und welche schon S. 250 besprochen sind; das Methyl des salicylsauren Methyloxyds wird dabei zu Methylchlorür. — Chlorbenzoyl und andere Säurechloride vereinigen sich damit unter Salzsäurebildung zu wasserfreien Doppelsäuren der Methyl-Salicylsäure. Das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf salicylsaures Methyloxyd resultirende Product liesse sich am einfachsten als der Methyläther einer Salicylsäure betrachten, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch Benzoyl vertreten ist, und demnach würde der Zersetzungsprocess durch folgende Gleichung zu interpretiren sein:



$$C_2H_3O\,.\,C_{14}H_5O_5 + C_{14}H_5O_2Cl = C_2H_3O\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_6 + HO.$$

Auch stimmt damit das Verhalten des Salicylsäurehydrats gegen Acetoxylchlorid überein, welche nach Gilm mit einander Acetoxyl-Salicylsäure und Salzsäure bilden. Indessen scheint, so weit dies jetzt beurtheilt werden kann, die Zersetzung des salicylsauren Methyloxyds durch Chlorbenzoyl in einem anderen Sinne zu erfolgen, nämlich in der Weise, dass

sich Methylsalicylsäure-Benzoësäure bildet. Für letztere Annahme spricht besonders die Zusammensetzung derjenigen Verbindung, welche aus dem salicylsauren Methyloxyd durch Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid: $C_8 H_4 O_4, Cl_2$, entsteht, und welche die Bestandtheile von 1 Atom wasserfreier Bernsteinsäure und von 2 Atomen Methylsalicylsäure enthält. Dieselbe lässt sich auf ungezwungene Weise kaum anders betrachten, als eine Verbindung von Bernsteinsäure und Methylsalicylsäure, und so wird man consequenter Weise auch das Product der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salicylsaures Methyloxyd als Methylsalicylsäure-Benzoësäure auffassen.

Salicylsaures Aethyloxyd [1]): $C_4 H_5 O . C_{14} H_5 O_5$. — Dieser Aether ist noch nicht, wie die Methylverbindung, in der Natur gefunden worden. Man erhält ihn aber leicht durch Destillation einer Mischung von 2 Thln. absoluten Alkohols, $1^1/_2$ Thln. Salicylsäure und 1 Thl. Schwefelsäure. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis schweflige Säure anfängt aufzutreten, und darauf das Destillat mit Wasser versetzt, dem man etwas Ammoniak hinzufügt. Die ausgeschiedene Oelschicht wird noch einige Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Rectificationen von constantem Siedepunkt erhalten.

Es ist ein farbloses, angenehm riechendes, in Wasser untersinkendes Oel von 1,097 specif. Gewicht, siedet bei 225° C. (Cahours), bei 229,5° C. (nach Baly). In seinen sonstigen Eigenschaften und chemischem Verhalten ist es dem salicylsauren Methyloxyd ganz ähnlich.

Salicylsaures Amyloxyd: $C_{10} H_{11} O . C_{14} H_5 O_5$, hat Drion [2]) mittelst der rauchenden Flüssigkeit, welche bei der Destillation einer Mischung von salicylsaurem Methyloxyd (s. d. S. 258) und fünffach Chlorphosphor überdestillirt, und welche der Hauptsache nach aus Salicylsäurechlorid bestanden zu haben scheint, durch Einwirkung auf Amyloxydhydrat erhalten. Da die Reaction sehr heftig ist, und man bei zu stürmischer Einwirkung nur wenig von dem Amyläther erhält, so darf man die beiden Substanzen immer nur in kleinen Quantitäten auf einander einwirken lassen. Das Product wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, und durch fractionirte Destillation weiter gereinigt. Der bei 270° C. siedende und überdestillirende Amyläther ist eine farblose, das Licht stark brechende, in Wasser untersinkende, und damit nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Er vereinigt sich mit kaltem Kali zu amyl-salicylsaurem Kali; kochende Kalilauge zersetzt ihn in Salicylsäure und Amylalkohol.

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 10, S. 360; Annalen der Chemie Bd. 52, S. 332. — Baly, Annalen der Chemie Bd. 70, S. 269.

[2]) Annalen der Chemie Bd. 92, S. 313.

Abkömmlinge der Salicylsäure.

Die Leichtigkeit, womit das in der Salicylsäure enthaltene Oxyphenylradical den Austausch einzelner Wasserstoffatome gegen andere Körper gestattet, ermöglicht die Bildung einer Reihe von Substitutionsproducten, deren Zahl voraussichtlich noch beträchtlicher sein wird, als die der Abkömmlinge der Benzoësäure, schon deshalb, weil in der Benzoësäure bislang nur zwei Wasserstoffatome haben substituirt werden können, in der Salicylsäure aber deren drei sich vertreten lassen.

Denjenigen Abkömmlingen der Salicylsäure, welche sich direct aus ihr erzeugen lassen, und von denen es überhaupt unzweifelhaft ist, dass sie einfache Derivate derselben sind, reihe ich einige andere Verbindungen an, von denen es bis heute noch nicht so sicher erwiesen ist, dass sie in den vermutheten Beziehungen zur Salicylsäure stehen, die jedoch in ihren Eigenschaften und dem gesammten chemischen Verhalten so unverkennbare Beziehungen zur Salicylsäure documentiren, dass ihre Beschreibung hier immerhin die geeignetste Stelle findet. Dahin gehören die Cumarinsäure (Acetosalicylsäure), die Gallussäure (Dioxysalicylsäure oder Trioxysalylsäure) und das Tyrosin (die Aethylamid-Salicylsäure). Als Oxysalicylsäure könnte man die im Gelbholz enthaltene Morinsäure: $HO . C_{14} H_5 O_7$, ansprechen, zumal sie beim Erhitzen in Kohlensäure und die Bd. I, S. 147 beschriebene Oxyphensäure zerfällt, welche letztere muthmaasslich nichts Anderes ist als Oxyphenylsäure: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}O$; indessen sind die Eigenschaften der Morinsäure, wie auch der nahe verwandten und vielleicht gleich zusammengesetzten Moringerbsäure von denen der Salicylsäure und Gallussäure so verschieden, dass es zweifelhaft erscheint, ob man sie für das intermediäre Glied ansprechen darf.

Die verschiedenen Derivate der Salicylsäure, welche sich weiter unten ausführlich beschrieben finden, sind nachstehend übersichtlich zusammengestellt:

Salicylsäure (Oxysalylsäure) . . . . . $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], O$

Chlorsalicylsäure . . . . $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], O$

Dichlorsalicylsäure . . . . $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], O$

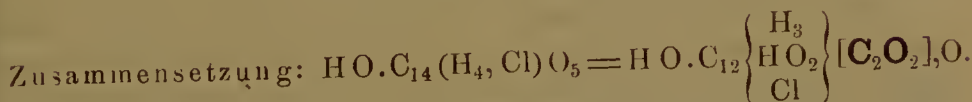
Bromsalicylsäure . . . . $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ Br \end{matrix}\right\}[C_2 O_2], O$

Dibromsalicylsäure	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Tribromsalicylsäure	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ HO_2 \\ Br_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Jodsalicylsäure	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ J \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Dijodsalicylsäure	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Trijodsalicylsäure	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ HO_2 \\ J_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Nitrosalicylsäure	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$
Dinitrosalicylsäure	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$
Metallirte Salicylsäuren . . . . . (Nicht als Hydrate gekannt)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ M \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$
Methyl-Salicylsäure . . . . (Nicht als Hydrat gekannt)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$
Aethyl-Salicylsäure . . . . (Nicht als Hydrat gekannt)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$
Methyl-Dinitrosalicylsäure . . . (Nicht als Hydrat gekannt)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ HO_2 \\ (NO_4)_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$
Salicylursäure . . . . (Amidoacetoxyl-Salicylsäure)	$HO . C_{12}$	$\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix}\right\}C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$
Cumarinsäure . . . . (Acetosalicylsäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$
Gallussäure . . . . (Dioxysalicylsäure)	HO .	$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (HO_2)_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]. O$



Tyrosin (Aethylamid-Salicylsäure) . . . . $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right\} [C_2O_2], O$

Chlorsalicylsäure.

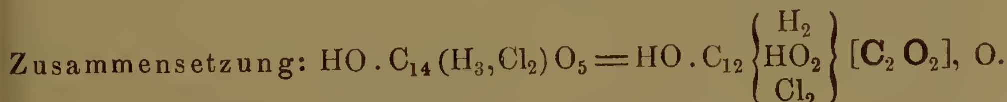


Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4, Cl)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Sie ist noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt[1]). Lässt man Chlor auf Salicylsäure einwirken, so erhält man die Chlorsalicylsäure mit Salicylsäure oder Dichlorsalicylsäure, meist mit beiden zugleich verunreinigt. — Leitet man in eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali in langsamem Strome Chlorgas so lange ein, bis die sich bräunende Flüssigkeit anfängt, einen dunkelgrünen Körper auszuscheiden, fügt darauf Salzsäure hinzu, und krystallisirt den erhaltenen weissen Niederschlag wiederholt aus Wasser um, so erhält man die Chlorsalicylsäure in feinen Nadeln, aber auch nur schwierig frei von Dichlorsalicylsäure.

Chlorsalicylsaures Methyloxyd hat Cahours durch Einwirkung von Chlor auf salicylsaures Methyloxyd darzustellen versucht, aber auch nicht ganz rein erhalten. Das salicylsaure Methyloxyd erwärmt sich dabei und giebt Salzsäuregas aus.

Dichlorsalicylsäure.



Zusammensetzung: $HO \cdot C_{14}(H_3, Cl_2)O_5 = HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Sie ist eine sehr beständige Säure, und bildet sich leicht durch Behandlung der Salicylsäure mit überschüssigem Chlor. Am besten leitet[2]) man Chlor durch eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali, bis der entstehende schmutziggrüne Niederschlag sich nicht vermehrt. Derselbe besteht aus unreinem dichlorsalicylsaurem Kali. Man wäscht ihn auf einem Filter mit kaltem Wasser, bis dasselbe farblos abläuft, krystallisirt darauf aus einer siedenden Mischung von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Wasser wiederholt um, bis die Verbindung beinahe farblos ist, und zerlegt das Salz in heisser, wässeriger Lösung mit Salzsäure. Die als weisse krystallinische Masse ausgeschiedene Dichlorsalicylsäure wird aus siedendem Aether umkrystallisirt und schiesst beim Erkalten in Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung in harten regelmässigen Octaëdern an.

---

1) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3], Bd. 13, S. 106 u. 343. — Annalen der Chemie, Bd. 52, S. 340. — 2) Cahours, a. a. O.

Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, und auch in siedendem Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Auch siedende concentrirte Salpetersäure löst sie auf, und setzt beim Erkalten schöne gelbe Blättchen (von Nitrodichlorsalicylsäure?) ab. — Beim Erhitzen mit einer Mischung von Aetzkalk und Sand zerfällt sie in Kohlensäure und Dichlorphenylsäure (s. d. Bd. I, S. 408).

Das dichlorsalicylsaure Kali: $KO \, . \, C_{14}(H_3,Cl_2)O_5$, dessen Darstellung vorhin schon besprochen ist, erhält man nach wiederholtem Umkrystallisiren in grauen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht, auch in heissem verdünntem Alkohol löslich.

Das Blei- und Silbersalz sind röthlichweisse Niederschläge.

Dichlorsalicylsaures Methyloxyd[1]): $C_2H_3O \, . \, C_{14}(H_3,Cl_2)O_5$. Leitet man in salicylsaures Methyloxyd so lange Chlorgas, als dasselbe noch absorbirt wird, so entsteht eine gelbe krystallinische Masse, welche grösstentheils aus dichlorsalicylsaurem Methyloxyd besteht, und ausserdem noch etwas flüssiges chlorsalicylsaures Methyloxyd enthält. Die ganze Masse wird in kochendem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten die zweifach gechlorte Verbindung in farblosen rhombischen Tafeln (Procter), nach Cahours in Nadeln auskrystallisirt, während die einfach gechlorte Verbinduung gelöst bleibt.

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt ungefähr bei 100° C., sublimirt bei stärkerem Erhitzen in rhombischen Krystallen, verbrennt mit grünlicher Flamme, löst sich, wie das salicylsaure Methyloxyd, in kalter Kalilauge auf, und wird durch Säuren daraus unverändert wieder ausgeschieden. Ammoniak erzeugt damit ein chlorhaltiges Amid. — Chlor wirkt selbst im Sonnenlichte nicht weiter zersetzend darauf ein.

Dichlorsalicylsaures Aethyloxyd[2]): $C_4H_5O \, . \, C_{14}(H_3,Cl_2)O_5$. Es bildet sich leicht, wenn man Chlorgas in salicylsaures Aethyloxyd, welches im Wasserbade erhitzt ist, so lange einleitet, bis dasselbe erstarrt. Nach dem Auspressen und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in farblosen, stark glänzenden Tafeln.

Die Trichlorsalicylsäure ist noch nicht dargestellt. Leitet man in die Flüssigkeit, welche nach dem Sättigen der Lösung von salicylsaurem Kali mit Chlor vom ausgeschiedenen dichlorsalicylsauren Kali abfiltrirt ist, noch weiter Chlorgas, bis nichts mehr davon aufgenommen wird, so entfärbt sie sich, und setzt dann eine röthliche, dem gefällten Schwefelantimon ähnliche Substanz ab, welche, nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt, in harten Prismen von orangegelber Farbe sich absetzt. Diese Substanz hat die nämliche Zusammensetzung, wie die Dichlorsalicylsäure (Cahours).

[1]) Cahours Annales de Chim. et de Phys. [3], Bd. 10. S. 343. — Procter. Annalen der Chemie, Bd. 48. S. 72.

[2]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3], Bd. 27. S. 461.

Bromsalicylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4,Br)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Br\end{matrix}\right\}[C_2O_2].O.$

Sie entsteht [1]) bei Einwirkung von Brom auf überschüssige Salicylsäure. Man reibt am besten Salicylsäure in einem Mörser mit weniger Brom, als zwei Aequivalenten desselben auf 1 Aeq. Salicylsäure entspricht, unter langsamem Zusatz desselben zusammen, und zieht die entstandene braune Masse mit kleinen Mengen kalten Alkohols aus, welcher daraus die unveränderte Salicylsäure vollständig aufnimmt. Den Rückstand löst man in kochendem Alkohol. Beim langsamen Verdunsten desselben krystallisirt die Bromsalicylsäure in harten, stark glänzenden Prismen aus, der Salicylsäure einigermaassen ähnlich. Sie schmilzt leicht, löst sich in Wasser, selbst in kochendem nur wenig, leicht in Alkohol, besonders heissem, sehr leicht auch in Aether. Sie färbt Eisenchlorid, wie die Salicylsäure violett; zerlegt sich beim Erhitzen mit Aetzkalk und Sand in Kohlensäure und Bromphenylsäure, verbindet sich mit den Alkalien zu krystallisirbaren Salzen, welche in Wasser weniger löslich sind, als die entsprechenden salicylsauren Verbindungen.

Bromsalicylsaures Methyloxyd [2]): $C_2H_3O \,.\, C_{14}(H_4,Br)O_5$. Man tröpfelt Brom möglichst langsam in salicylsaures Methyloxyd, welches während dem gut abgekühlt wird. Bromwasserstoffsäure entweicht in Menge. Die nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrte Flüssigkeit wird zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure erst mit kaltem schwachem Weingeist gewaschen, und dann in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich zuerst dibromsalicylsaures Methyloxyd in glänzenden Krystallblättchen aus, wovon sich nach dem Eindampfen der Mutterlauge auf das halbe Volumen noch mehr absetzt. Was zuletzt auskrystallisirt, ist bromsalicylsaures Methyloxyd. Dasselbe ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen.

Es krystallisirt in seideglänzenden, bei 55° C. schmelzenden Nadeln von eigenthümlichem Geruch, lässt sich unzersetzt sublimiren, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, löst sich leicht auch in kalter Kalilauge, wobei jedenfalls methyl-bromsalicylsaures Kali entsteht; verwandelt sich bei längerer Berührung mit starker Ammoniakflüssigkeit in eine schwefelgelbe krystallinische Substanz, wahrscheinlich Bromsalicylamid.

[1]) Gerhardt, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 7. S. 217. — Cahours, daselbst. Bd. 13, S. 99; auch in Annalen der Chemie, S. 52, S. 338.

[2]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3], Bd. 10, S. 340.

Bromsalicylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_{14}(H_4,Br)O_5$, wird auf dieselbe Weise, wie die vorige Verbindung dargestellt, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln.

Dibromsalicylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_3,Br_2)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\Br_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$

Diese sehr beständige Säure [1]) wird durch Zusammenreiben von fein gepulverter Salicylsäure mit überschüssigem Brom erhalten, welches man langsam tropfenweise zusetzen muss. Man lässt das Gemisch noch einige Stunden stehen, wäscht es darauf mit kaltem Wasser, und löst den Rückstand in heissem Ammoniak. Beim Erkalten schiesst das Ammoniaksalz in dünnen glänzenden Nadeln an. Man löst es wieder in Wasser auf, und fällt mit Salzsäure die Dibromsalicylsäure aus. Der weisse Niederschlag wird nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — In Verbindung mit Kali erhält man die Dibromsalicylsäure auch durch Eintropfen von Brom in die concentrirte wässerige Lösung von salicylsaurem Kali. Die Flüssigkeit erhitzt sich und setzt hernach Krystalle von dibromsalicylsaurem Kali ab, woraus die Säure wie vorhin, abgeschieden wird.

Die Dibromsalicylsäure krystallisirt in farblosen oder gelblichen Nadeln, schmilzt bei ungefähr 150° C., ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich. Auch Schwefelsäure löst sie bei gelindem Erwärmen, und lässt sie auf Zusatz von Wasser unverändert wieder fallen. Sie löst sich ziemlich leicht auch in Essigsäure. — Beim Erhitzen mit Aetzbaryt und Sand zerfällt sie in Kohlensäure und Dibromphenylsäure. Beim Kochen mit Salpetersäure wird sie unter Ausgabe von Brom zerstört und in Trinitrophenylsäure umgewandelt.

Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind in Wasser noch weniger löslich, als die der Bromsalicylsäure. — Das vorhin erwähnte Kalisalz krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in farblosen glänzenden Prismen.

Dibromsalicylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{14}(H_3,Br_2)O_5$. Seine Darstellung ist schon S. 265 beschrieben. Beim Umkrystallisiren erhält man es in glänzenden, bei 145° C. schmelzenden Prismen. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich. In seinem übrigen Verhalten stimmt es mit der bromsalicylsauren Verbindung überein. Es wird durch überschüssiges Brom, selbst unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, nicht weiter verändert.

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 13, S. 102. — Annalen der Chemie Bd. 52, S. 338.

Dibromsalicylsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{14} (H_3, Br_2) O_5$ wird durch Vermischen des Salicylsäureäthers mit Brom im Ueberschuss erhalten. Die nach dem Waschen des Products mit Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirte Verbindung setzt sich in grossen glänzenden Schuppen ab. Es schmilzt bei gelinder Wärme und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, der Krystallisation des Wismuths ähnlich. Es ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar; löst sich in starker kalter Kalilauge auf, und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Tribromsalicylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_2Br_3)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\Br_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$ — Sie entsteht, wenn man fein gepulverte Dibromsalicylsäure mit überschüssigem Brom mehrere Wochen lang dem directen Sonnenlichte aussetzt, doch ist es schwer, die Umwandlung vollständig zu bewirken (Cahours). Das Product wird mit Wasser gewaschen, dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Tribromsalicylsäure setzt sich beim Erkalten in kleinen gelblichen, sehr harten, leicht zerreiblichen Prismen ab; in ihren sonstigen Eigenschaften ist sie der Mono- und Dibromsalicylsäure sehr ähnlich. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Tribromphenylsäure.

Jodsalicylsäuren.

Man erhält [1]) ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure sehr leicht durch Zusammenschmelzen von Salicylsäure mit Jod. Ein Gemenge von 1 Aeq. Salicylsäure und 2 Aeq. Jod, fein gepulvert und innig gemischt, wird in einem offenen Kolben zusammengeschmolzen, dann bis zum Sieden erhitzt, und einige Minuten im Sieden erhalten, wobei merkwürdiger Weise keine Spur Jodwasserstoffsäure frei wird. Die wieder erkaltete Masse wird zur Entfernung des noch freien Jods am besten in einer offenen Porcellanschale längere Zeit mit wenig Wasser gekocht, und darauf die wässerige Lösung, welche die unzersetzte freie Salicylsäure enthält, siedend heiss filtrirt. Die zurückbleibende braune harzige Masse, welche aus den jodhaltigen Substitutionsproducten der Salicylsäure besteht, wird mit überschüssigem wässerigem kohlensaurem Natron gekocht, wobei die Mono- und Dijodsalicylsäure zuerst in Lösung gehen. Das trijodsalicylsaure Natron bleibt als harzartige Masse, gemengt mit einer weisslichen, amorphen, jodhaltigen Substanz, grösstentheils ungelöst zurück.

[1]) Obige Angaben über die Jodsalicylsäuren sind einer noch unvollendeten Arbeit Lautemann's entnommen.

Die erhaltene Lösung des mono- und dijodsalicylsauren Natrons ist braun gefärbt; diese Salze werden zur Entfernung des anhängenden Farbstoffs wiederholt umkrystallisirt und schliesslich mit Salzsäure zersetzt. Wird darauf das ausgeschiedene Säuregemenge mit kohlensaurem Baryt und viel Wasser gekocht, so scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung zuerst der in Wasser schwerer lösliche dijodsalicylsaure Baryt aus; die Mutterlauge enthält den leichter löslichen monojodsalicylsauren Baryt. Diese beiden Salze werden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und die Säuren daraus durch Salzsäure ausgeschieden.

Der die Trijodsalicylsäure enthaltende harzige Rückstand, welcher beim Auskochen des ursprünglichen Säuregemisches mit kohlensaurem Natron hinterblieb, löst sich bei wiederholtem Kochen mit ätznatronhaltigem Wasser grösstentheils auf. Aus dieser Lösung schlägt hernach Salzsäure die Trijodsalicylsäure nieder.

Die auf obige Weise gewonnenen Säuren haben folgende Eigenschaften:

Die Monojodsalicylsäure: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ J \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O$, ist in heissem Wasser schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung als amorphe, weisse wollige Masse ab. Aus heissem schwefelsäurehaltigem Wasser krystallisirt sie in langen, sehr zarten verfilzten Nadeln. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der gesättigten alkoholischen Lösung setzt sie sich in warzenförmig gruppirten harten Nadeln ab, ähnlich dem salicylsauren Baryt und salylsauren Kalk. — Beim raschen Erhitzen zerlegt sie sich theilweise unter Ausgabe von Jod. Die wässerige und weingeistige Lösung färben Eisenchlorid gerade wie die Salicylsäure. — Beim Erhitzen mit Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre giebt sie unter theilweiser Zersetzung Jod ab; und es entsteht eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz, vielleicht Oxysalicylsäure. — Durch Kochen mit Kalilauge bei Zutritt der Luft wird sie unter Bräunung zersetzt.

Der jodsalicylsaure Baryt: $BaO . C_{14}(H_4, J) O_5$, durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, krystallisirt beim langsamen Erkalten der concentrirten Lösung in rosettenartig gruppirten zarten Blättchen. Er besitzt im trocknen Zustande Atlasglanz. Das feuchte Salz färbt sich beim Erhitzen röthlich. — Barynm-monojodsalicylsaurer Baryt scheidet sich beim Kochen der vorigen Verbindung mit Barytwasser als schwer lösliches Salz aus. — Das Natronsalz krystallisirt aus concentrirter Lösung in zarten, lanzettförmigen Blättchen. Es ist in Wasser leicht löslich.

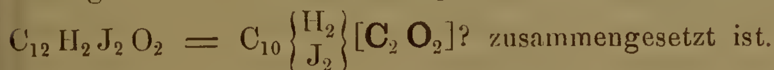
Die Dijodsalicylsäure: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ J_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O$, ist in ihren

äusseren Eigenschaften wenig verschieden von der Monojodsalicylsäure. Sie ist wie diese in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem schwefelsäurehaltigem Wasser eben so in zarten Nadeln. Aus weingeistiger Lösung setzt sie sich nicht, wie jene, in warzenförmigen Krystallen, sondern in schönen weissen Nadeln ab. — Sie schmilzt bei 210° C. noch nicht, doch scheint sie bei dieser Temperatur Zersetzung zu erleiden, indem sie sich schwach bräunt. — Beim raschen Erhitzen zerlegt sie sich unter Ausgabe von Jod. — Schmilzt man sie in einer Röhre mit Kalilauge ein und erhitzt auf 100° C., so giebt sie Jod und auch Kohlensäure aus, und es entsteht eine in Wasser leicht lösliche, Eisenlösung schwarzblau färbende Substanz (vielleicht Gallussäure).

Der dijodsalicylsaure Baryt: $BaO.C_{14}(H_3, J_2)O_5$, durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhalten, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln. Er ist in Wasser schwer löslich. — Beim Kochen mit Barytwasser entsteht noch schwerer löslicher baryum-dijodsalicylsaurer Baryt. — Das Natronsalz krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen seideglänzenden Nadeln.

Trijodsalicylsäure: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\J_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$, ist in Wasser unlöslich, und auch in Alkohol schwer löslich. Sie krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kurzen Nadeln, schmilzt beim Erwärmen auf 157° C. unter Zersetzung. Bei raschem Erhitzen giebt sie Jod aus.

Beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron und wenig Wasser zerlegt sie sich unter Bildung von Jodnatrium und eines rothen in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Körpers, welcher nach der Formel:



$C_{12}H_2J_2O_2 = C_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\J_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$? zusammengesetzt ist.

Mit Cyanquecksilber in weingeistiger Lösung erhitzt, erzeugt sie Jodquecksilber und ein noch zu untersuchendes cyanhaltiges Product.

Das trijodsalicylsaure Natron scheidet sich aus wässeriger Lösung als undeutlich-krystallinische flockige Masse ab.

Nitrosalicylsäure.

Sie hat je nach ihrem Ursprunge verschiedene Namen geführt: Indigsäure, Anilsäure, Anilsalpetersäure, Anilotinsäure. Erst nach und nach hat man erkannt, dass diese Säuren verschiedener Abstammung unter sich und mit der einfach nitrirten Salicylsäure identisch sind. Sie wurde von Fourcroy und Vauquelin zuerst beobachtet und für Benzoësäure gehalten, dann von Chevreul und von Buff genauer untersucht.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}(H_4, NO_4)O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\NO_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$

Die Nitrosalicylsäure [1]) bildet farblose, oder je nach ihrer Entstehung zuweilen durch Trinitrophenylsäure gelblich gefärbte Nadeln, welche meist sternförmig gruppirt sind. Diese Krystalle enthalten 3 At. Krystallwasser, welches sie zum Theil schon beim Liegen an trockener Luft, vollständig aber bei anhaltendem Erhitzen auf 100°C. verlieren. Sie hat einen schwach sauren, bittern und zusammenziehenden Geschmack, schmilzt bei 225°C. (Werther), und krystallisirt beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln, läst sich bei behutsamem stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung sublimiren. Das Sublimat besteht aus farblosen feinen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich (in 1515 Thln. Wasser von 17° C.), von kochendem Wasser braucht sie nur 35 Thle. zur Lösung (Strecker). Alkohol und Aether lösen sie besonders in der Wärme sehr leicht. Warme Schwefelsäure löst sie reichlich, und setzt sie beim Erkalteu in farblosen Krystallen ohne Krystallwasser ab. — Sowohl die wasserhaltige wie die von Krystallwasser freie Säure lösen sich ziemlich leicht in Benzol (in 5 bis 6 Thln. von 21° C.) und krystallisiren als solche wieder aus. Sie färbt selbst in verdünnter kalter wässeriger Lösung Eisenoxydsalze roth.

Die Darstellung der Nitrosalicylsäure geschieht am Einfachsten aus der Salicylsäure, indem man sie, nach Gerhardt, in einer Schale unter fleissigem Umrühren mit rauchender Salpetersäure versetzt, so lauge als noch Einwirkung stattfindet. Die Reaction ist sehr heftig und die Salicylsäure verwandelt sich dabei in eine röthliche harzartige Masse. Diese wird mit kaltem Wasser gewaschen und hernach aus kochendem Wasser krystallisirt. Nach Werther ist es vortheilhafter, statt der rothen rauchenden, eine völlig farblose Salpetersäure von 1,42 bis 1,5 specif. Gew. anzuwenden und das Gemisch im Wasserbade zu erwärmen. — Man kann sie auch aus dem nitrosalicylsauren Methyloxyd durch Zersetzen mit kochender Kalilauge, und aus dem gebildeten Kalisalze durch Fällen mit Salzsäure gewinnen.

Zur Darstellung der Nitrosalicylsäure kann mau auch das Salicin benutzen. Piria nannte die aus dieser Substanz mittelst Salpetersäure gewonnene Säure: Anilotiusäure. Man schüttelt 1 Thl. gepulvertes Salicin mit 10 Thln. Salpetersäure von circa 1,15 specif. Gewicht, bis Alles gelöst ist, und lässt die Lösung in einer verschlossenen Flasche bei einer Temperatur von 10 bis 15° C. stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle aus, deren Menge noch während 8 Tagen zunimmt.

[1]) Chevreul, Annales de Chim. et de Phys. Bd. 72, S. 131. — Buff, Schweigger's Journ. Bd. 51, S. 38 u. Bd. 54, S. 163. — Dumas, Annalen der Chemie Bd. 9, S. 79. — Gerhardt, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 7, S. 225. — Piria, Annalen der Chemie, Bd. 56, S. 63 und Bd. 97, S. 253. — Marchand, Journ. für prakt. Chem. Bd. 26, S. 385. — Strecker, Annalen der Chemie Bd 105, S. 299. — Werther, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 76, S. 119.

Durch Auflösen in Aether lassen sie sich von einer beigemengten fremden Substanz, dem Helicin, trennen. — Werther behandelt das Salicin mit der achtfachen Menge Salpetersäure von der nemlichen Stärke, welche zuvor mit Stickoxydgas gesättigt ist. Aus der grünen Flüssigkeit scheiden sich nach 5 Tagen schwach gelbliche Nadeln aus, die, in Aether gelöst und nachher aus Aether und Wasser umkrystallisirt, farblos sind. Aus der allmählig rothgelb gewordenen Mutterlauge setzt sich nach einiger Zeit noch eine ziemliche Menge gelber Krystalle von Nitrosalicylsäure ab, welche durch blosses Umkrystallisiren nicht farblos erhalten werden können, sondern, wie weiter unten angeführt ist, zu reinigen sind.

Ein drittes Material zur Darstellung der Nitrosalicylsäure (darum Indigsäure und Anilsäure genannt) bietet das Indigblau. Man trägt, nach Buff, in eine siedende Mischung von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 10 bis 15 Thln. Wasser, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange Indigo ein, als noch Einwirkung stattfindet, kocht dann noch einige Zeit und filtrirt heiss. Die beim Erkalten sich ausscheidende, meist rothgelb gefärbte Nitrosalicylsäure enthält noch Trinitrophenylsäure beigemengt. Man erhält sie nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser etwas heller gefärbt. Um die fremden färbenden Beimengungen möglichst zu entfernen (die vollkommene Entfärbung der aus Indigo bereiteten Nitrosalicylsäure gelingt nicht), löst man sie, nach Werther, am zweckmässigsten in Ammoniak, dampft die rothbraune Flüssigkeit zur Trockne ein, und behandelt den Rückstand mit Wasser, welches eine braune unlösliche Substanz hinterlässt. Das orangerothe Filtrat setzt bei hinreichender Concentration und allmäligem Erkalten das Ammoniaksalz in braungelben Prismen ab. Die heisse wässerige Lösung derselben versetzt man mit überschüssigem Barytwasser, löst den von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen getrennten Niederschlag in so viel kochender Salmiaklösung, als erforderlich ist, und lässt das etwas eingedampfte Filtrat erkalten. Aus dem nun in blassgelben Prismen anschiessenden Ammoniaksalze gewinnt man die Nitrosalicylsäure in hell blassgelben Nadeln. Nach Werther ist diese Reinigungsmethode der früher angewandten vorzuziehen, welche darin besteht, dass man die rohe Säure durch Kochen mit kohlensaurem Bleioxyd an Blei bindet, die heiss filtrirte Lösung erkalten lässt, das abgeschiedene Bleisalz mehrmals umkrystallisirt, und schliesslich mit Schwefelsäure zersetzt.

Von allen jenen Darstellungsmethoden ist die erste die ergiebigste und bequemste.

Verwandlungen der Nitrosalicylsäure. Beim raschen Erhitzen wird sie grossentheils zersetzt unter Ausscheidung von viel Kohle. Sie entzündet sich an der Luft leicht, und verbrennt mit stark russender Flamme. — Concentrirte kochende Salpetersäure verwandelt sie in Trinitrophenylsäure. — Durch trockenes Chlor wird die trockene Säure

nicht verändert. Leitet man aber Chlorgas anhaltend in die heisse wässerige Lösung, oder bringt man sie zu einer heissen Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, so entsteht daraus Chloranil. — Nach einige Minuten lang fortgesetztem Kochen mit Chlorkalk liefert sie Chlorpikrin. — In Berührung mit Zink und Salzsäure färbt sie sich roth und setzt nach einiger Zeit purpurrothe Flocken ab. Auch durch Kochen mit Schwefelammonium wird sie zersetzt.

Nitrosalicylsaure Salze. Sie sind denen der Salicylsäure ähnlich, aber grossentheils gelb gefärbt. Wie in jener Säure so kann auch in der Nitrosalicylsäure ein Atom Wasserstoff durch Metalle vertreten werden, aber auch nur, wenn sie an Basen gebunden ist. Die Verbindungen dieser von Tassinari [1]) entdeckten metallirten Nitrosalicylsäuren sind jedesmal bei den gleichnamigen Salzen der Nitrosalicylsäure beschrieben.

Nitrosalicylsaures Kali: $KO . C_{14}(H_4, NO_4)O_5$. Die neutrale Lösung der Säure in wässeriger Kalilauge gesteht nach dem Eindampfen zu einem Gewebe von seideglänzenden Krystallen, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Anspressen hellgelb gefärbt sind. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich. — Das Natronsalz ist jenem sehr ähnlich.

Nitrosalicylsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{14}(H_4, NO_4)O_5$, setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der heiss gesättigten Lösung in hell goldgelben Nadeln ab; giebt beim Erhitzen auf 150° C. Ammoniak aus.

Nitrosalicylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}(H_4, NO_4)O_5 + 4 HO$ (Strecker); man erhält ihn durch Kochen von Nitrosalicylsäure in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Baryt; er scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung in schönen, büschelförmig vereinigten glänzenden Nadeln ab. Er ist in Wasser ziemlich löslich, verliert sein Krystallwasser bei 100° C.

Baryum-nitrosalicylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}(H_3, Ba, NO_4)O_5 + 4 HO$. Wird wie das entsprechende salicylsaure Salz durch Kochen der vorigen Verbindung mit Barytwasser erhalten, krystallisirt in glänzenden citrongelben Schuppen, die bei 180° C. unter dunkler Färbung ihr Krystallwasser verlieren (Tassinari). Nach demselben Verfahren oder auch durch Fällen der heissen wässerigen Lösung des nitrosalicylsauren Baryts mit Ammoniak haben andere Chemiker (Marchand, Strecker, Werther) dasselbe Salz von gleichem Ansehen mit 2 At. Wasser mehr verbunden erhalten, von denen 4 Atome zwischen 140 bis 180° C., ein weiteres Atom Wasser noch bei 200° C. fortgeht. Das letzte Wasseratom liess sich ohne Zersetzung nicht austreiben. Dieselben

---

[1]) Nuovo Cimento Bd. 2, S. 41. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp Bd. 8, S. 487.

betrachten die Verbindung als ein basisches nitrosalicylsaures Barytsalz: $BaO . C_{14}(H_4, NO_4)O_5 + BaO . HO + 4HO$. — Es ist Werther auch gelungen, bei Anwendung desselben Verfahrens unter nicht genau ermittelten Verhältnissen letzteres Salz ohne die 4 At. Wasser ausgeschieden zu erhalten. Beim Erhitzen auf 200° C. verlor dasselbe überhaupt nur 1 At. Wasser. Die widersprechende Angabe von Tassinari bedarf demnach der Bestätigung.

Der nitrosalicylsaure Strontian und Kalk sind dem Barytsalz ganz ähnlich.

Calcium-nitrosalicylsaurer Kalk: $CaO.C_{14}(H_3, Ca, NO_4)O_5 + 4HO$, scheidet sich in kleinen citrongelben Warzen aus, wenn man auf gleiche Weise, wie S. 257 beim calcium-salicylsauren Kalk angegeben, die Lösung des nitrosalicylsauren Kalks mit Zuckerkalklösung vermischt. Er ist in Wasser wenig löslich. Kohlensäure scheidet daraus in der Kälte kohlensauren Kalk aus, welcher sich nachher beim Kochen unter Ausgabe von Kohlensäure wieder löst. Er verliert sein Krystallwasser langsam bei 150° C. Bei 300° C. tritt plötzlich Zersetzung ein.

Nitrosalicylsaures Eisenoxyd. Die wässerige Säure löst Eisenoxyd mit tief rother Farbe, aus der Lösung krystallisiren dunkelrothe, fast schwarzrothe Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig mit blutrother Farbe lösen.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd: $PbO.C_{14}(H_4, NO_4)O_5 + HO$ fällt beim Vermischen der heissen wässerigen Lösung von überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd mit nitrosalicylsaurem Kali als blassgelber voluminöser Niederschlag zu Boden, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen eine blassgelbe krystallinische Masse darstellt. Es bildet sich gleichfalls, wenn man die heisse wässerige Lösung der Nitrosalicylsäure so lange mit kleinen Portionen von kohlensaurem Bleioxyd versetzt, bis das Aufbrausen schwach wird, und gelbe Flocken anfangen sich auszuscheiden; beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in gelben undeutlichen Krystallen ab. — Ein basisches Salz von annähernd der Zusammensetzung: $2[PbO . C_{14}(H_4, NO_4)O_5] + PbO$, vielleicht eine Verbindung von nitrosalicylsaurem Bleioxyd mit blei-nitrosalicylsaurem Bleioxyd: $PbO . C_{14}(H_4, NO_4)O_5 + PbO . C_{14}(H_3, Pb, NO_4)O_5$ entsteht, nach Buff, wenn man eine heisse Lösung von überschüssigem nitrosalicylsaurem Kali mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt; dasselbe scheidet sich bald darauf in zarten, tief gelben Nadeln ab, ist in Wasser, selbst in heissem, unlöslich, aber in freier Nitrosalicylsäure löslich.

Blei-nitrosalicylsaures Bleioxyd: $PbO.C_{14}(H_3, Pb, NO_4)O_5 + 2HO$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zu der heissen concentrirten Lösung von nitrosalicylsaurem Bleioxyd als dunkelgelbes, feines, in Wasser unlösliches Pulver nieder (Buff, Dumas). Nach Tassinari erhält man ein Salz von derselben Zusammensetzung durch Vermischen

der concentrirten heissen Lösung des nitrosalicylsauren Bleioxyds mit Bleiessig in kleinen goldgelben Krystallen, welche ihr Wasser bei 180°C. nur zur Hälfte verlieren.

Nitrosalicylsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O \, . \, C_{14}(H_4, NO_4)O_5 + 10\,HO$, scheidet sich beim Vermischen des Kalisalzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als gelber, auch in heissem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag ab, wird von Salzsäure schwierig zersetzt.

Nitrosalicylsaures Silberoxyd: $AgO \, . \, C_{14}(H_4, NO_4)O_5$, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes (nicht des Kalisalzes, noch der Lösung der freien Säure) mit salpetersaurem Silberoxyd als hellgelber Niederschlag zu Boden; löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in strohgelben, sternförmig vereinigten Nadeln aus. Bei längerem Kochen schwärzt sich die Lösung.

Nitrosalicylsaures Methyloxyd[1]): $C_2H_3O \, . \, C_{14}(H_4, NO_4)O_5$. Uebergiesst man salicylsaures Methyloxyd mit rauchender Salpetersäure, so erfolgt eine beträchtliche Temperaturerhöhung, weshalb die Flüssigkeit zuvor abgekühlt sein muss. Dieselbe gesteht bald zu einer Krystallmasse, woraus man mit kochendem Wasser die Salpetersäure auszieht, und die man darauf mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Das so gereinigte nitrosalicylsaure Methyloxyd krystallisirt in gelblichen, sehr zarten Nadeln, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 90° C., lässt sich bei behutsamem Erhitzen grösstentheils unzersetzt verflüchtigen, röthet Eisenoxydsalze nicht, giebt beim Kochen mit Kalilauge Holzgeist und nitrosalicylsaures Kali; mit mässig warmer Kalilauge verbindet es sich zu methylnitrosalicylsaurem Salz. Von Ammoniak wird es nicht sogleich gelöst, vereinigt sich aber allmälig damit zu Nitrosalicylamid, welches in der entstehenden gelbrothen Lösung enthalten ist. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird es bei gelindem Erwärmen zum Theil in dinitrosalicylsaures Methyloxyd, bei stärkerem und längerem Erhitzen in Trinitrophenylsäure verwandelt.

Nitrosalicylsaures Aethyloxyd[2]): $C_4H_5O \, . \, C_{14}(H_4, NO_4)O_5$, wird aus dem salicylsauren Aethyloxyd durch Eintragen von rauchender Salpetersäure unter guter Abkühlung erhalten. Es resultirt eine rothe Flüssigkeit, woraus Wasser ein schweres Oel fällt, welches nach einiger Zeit, oft erst nach mehreren Tagen, zu einer gelblichen Masse erstarrt. Die Erstarrung wird beschleunigt, wenn man das Oel nach dem Waschen mit Wasser von der freien Säure durch einige Tropfen Ammoniak befreit. Die feste Masse wird wiederholt mit Wasser gewaschen und dann einige Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Aether krystallisirt beim langsamen Verdampfen des Alkohols in gelblichen seideglänzen-

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 10, S. 345. — Annalen der Chemie Bd. 48, S. 62. — [2]) Cahours a. a. O.

den Nadeln, der Methylverbindung sehr ähnlich, schmilzt unter 100^0 C., erstarrt beim Erkalten krystallinisch, verhält sich im Uebrigen der Methylverbindung analog.

Eine andere Darstellungsmethode, welche zugleich dazu dienen kann, die rohe Nitrosalicylsäure zu reinigen, ist von Werther angegeben. Sie besteht darin, dass man nitrosalicylsaures Silberoxyd mit etwas überschüssigem Jodäthyl kurze Zeit auf 50^0 bis 60^0 C. erwärmt, dann das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und den Rückstand kalt mit Aether oder Benzol, oder auch mit kochendem Weingeist auszieht. Bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt das nitrosalicylsaure Aethyloxyd aus. War die angewandte Nitrosalicylsäure stark gefärbt, so bleiben die färbenden Materien stets in der Mutterlauge, woraus der Aether auskrystallisirte, zurück.

Dinitrosalicylsäure.

Ist identisch mit der von Stenhouse Nitropopulinsäure genannten Verbindung.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}H_3(NO_4)_2O_5 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],O.$

Sie krystallisirt [1]) aus heisser wässeriger Lösung in farblosen, seideartigen, den Caffeïn ähnlichen Nadeln, bei langsamer Abkühlung in harten Prismen. Die lufttrocknen Krystalle enthalten 2 Atome Krystallwasser, welches sie im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. — Sie wirkt sehr eigenthümlich auf die Geschmacksnerven; sie schmeckt nämlich erst sauer, dann adstringirend und zuletzt stark bitter (Stenhouse). Sie ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser wie auch in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen färben die Haut bleibend gelb (Stenhouse), Eisenoxydsalze kirschroth; die Säure schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Zu ihrer Darstellung dient das später zu beschreibende dinitrosalicylsaure Methyloxyd; dasselbe wird durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, und das niederfallende rothe Kalisalz mit concentrirter Schwefelsäure auf 50^0 C. erwärmt. Sie scheidet sich nachher auf Zusatz von Wasser aus, und besitzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die obigen Eigenschaften.

Nach Stenhouse gewinnt man die Dinitrosalicylsäure (Nitropopulinsäure) aus dem heissen wässerigen Auszug der zerschnittenen Zweige von *populus balsamifera* oder *populus nigra*. Die dunkelbraune bittere Flüssigkeit wird zum Extract abgedampft, und dieses 24 Stunden lang

[1]) Cahours, Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 232. — Stenhouse, daselbst Bd. 78, S. 2.

mit verdünnter Salpetersäure erwärmt (nicht zum Kochen erhitzt, da sonst viel Trinitrophenylsäure gebildet würde). Das Gemisch wird im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt. Die wässerigen Lösungen lässt man vor dem Filtriren erkalten, damit sich gelöste harzartige Materien vollständiger abscheiden, neutralisirt sie dann genau mit kohlensaurem Kali, worauf sich allmälig dinitrosalicylsaures und trinitrophenylsaures Kali in Krystallen absetzen. wäscht diese Krystalle mit kaltem Wasser ab, presst sie aus und reibt sie in einem Mörser mit einer verdünnter Lösung von kohlensaurem Kali zusammen. Dabei geht das dinitrosalicylsaure Kali in Lösung, das Kalisalz der Trinitrophenylsäure aber bleibt grösstentheils ungelöst zurück. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Salzsäure in geringem Ueberschuss das dinitrosalicylsaure Kali als compactes krystallinisches Pulver nieder. Durch abermalige gleiche Behandlung mit kohlensaurem Kali u. s. f. und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Zusatz von Thierkohle lässt es sich vollständig von anhängender Trinitrophenylsäure befreien. Aus dem Kalisalze lässt sich die freie Säure, wie oben, durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure nach vorherigem Zusatz von Wasser rein ausscheiden.

Die Dinitrosalicylsäure geht durch Kochen mit starker Salpetersäure rasch in Trinitrophenylsäure über. — Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt, giebt sie Chloranil. — Chlorkalk erzeugt daraus beim Kochen Chlorpikrin.

Die Salze der Dinitrosalicylsäure sind meist gelb und in Wasser schwer löslich. Sie verpuffen heftig beim Erhitzen.

Dinitrosalicylsaures Kali: $KO . C_{14} H_3 (NO_4)_2 O_5$, bildet sich aus dem nachstehend beschriebenen rothen Salz durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Die rothe Farbe geht dabei in Gelb über; das Salz löst sich auf, wenn eine hinreichende Menge Wasser vorhanden ist, und setzt sich beim Erkalten als schön gelbes krystallinisches, dem chromsauren Bleioxyd ähnliches Pulver ab. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht löslich in verdünnten Alkalien und durch Säuren daraus wieder fällbar. Die Dinitrosalicylsäure lässt sich daraus nur durch Kochen mit starker Salzsäure oder durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und nachherigen Zusatz von Wasser gewinnen.

Kalium-dinitrosalicylsaures Kali: $KO . C_{14}\left(H_2, K, (NO_4)_2\right)O_5 + HO$, scheidet sich beim Kochen des dinitrosalicylsauren Methyloxyds mit concentrirter Kalilauge als schwer lösliches, prächtig rothes Salz in feinen concentrisch gruppirten Nadeln aus. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge scheint es eine Zersetzung zu erleiden. Verdünnte Säuren entziehen ihm die Hälfte des Kaliums und verwandeln es in gelbes dinitrosalicylsaures Kali.

Dinitrosalicylsaures Natron: $NaO . C_{14} H_3 (NO_4)_2 O_5$, setzt sich nach genauer Neutralisation der heissen wässerigen Lösung von Dini-

trosalicylsäure mit kohlensaurem Natron beim Erkalten in kleinen gelben, seideglänzenden Nadeln ab; es ist in Wasser löslicher als das Kalisalz.

Dinitrosalicylsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$, krystallisirt beim Abdampfen der neutralen Lösung in kleinen gelben Nadeln aus, ist etwas löslicher als das Kalisalz.

Dinitrosalicylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$. Die heisse wässrige Lösung der Dinitrosalicylsäure wird mit heissem Barytwasser so lange versetzt, als der jedesmal entstehende Niederschlag beim Umschütteln sich noch löst. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Salz beim Erkalten in kleinen körnigen Krystallen ab, welche, erst im Vacuum und dann im Wasserbade getrocknet, obige Zusammensetzung haben.

Baryum-dinitrosalicylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}(H_2,Ba,(NO_4)_2)O_5 + HO$. Die heisse wässerige Lösung des vorigen Salzes wird so lange mit heissem Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag, welcher aus sehr kleinen Krystallen besteht, wird mit heissem Wasser auf einem Filter rasch gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure und zuletzt bei 100° C. getrocknet.

Dinitrosalicylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$ kann durch Behandlung von kohlensaurem Silberoxyd mit heisser wässeriger Lösung der Dinitrosalicylsäure erhalten werden; scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Salzlösung in kleinen körnigen Krystallen ab.

Dinitrosalicylsaures Methyloxyd[1]): $C_2H_3O . C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$. Man tropft salicylsaures Methyloxyd langsam in eine Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure unter guter Abkühlung, setzt, sobald ein Tropfen des Methyläthers sich nicht mehr lösen will, noch eine kleine Menge der Säuremischung hinzu, rührt das Ganze gut durch einander und überlässt es noch einige Minuten sich selbst. Trägt man darauf die orangegelbe durchsichtige Flüssigkeit in das 7- bis 8fache Volumen Wasser, so scheidet sich das gebildete dinitrosalicylsaure Methyloxyd nebst der trinitrosalicylsauren Verbindung als hellgelbe feste Substanz ab. Beide sind in Wasser, selbst kochendem, unlöslich, in kochendem Alkohol dagegen leicht löslich; ersteres scheidet sich daraus beim Erkalten fast vollständig in schwach gelblichen Schüppchen aus, die durch wiederholtes Umkrystalliren fast farblos werden. Die alkoholische Mutterlauge enthält das trinitrosalicylsaure Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{14}H_2(NO_4)_3O_5$, aufgelöst; dasselbe setzt sich daraus beim Verdampfen, meist noch mit etwas Trinitrophenylsäure gemengt, in gelben durchsichtigen Tafeln ab. Es ist viel löslicher in kaltem Alkohol, als die Dinitroverbindung, und lässt sich durch diese Eigenschaft ziemlich vollständig davon trennen.

---

[1]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 25, S. 6. — Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 230.

Es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 124° C. zu einer hellgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer faserigen Masse erstarrt. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich vollständig verflüchtigen, und sublimirt in dünnen glänzenden Blättchen; beim raschen Erhitzen verpufft es. — Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure wird es zu Trinitrophenylsäure oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme, und lässt es auf Zusatz von Wasser unverändert wieder fallen. Erhitzt man aber die Lösung auf ungefähr 80° C., so entweicht Kohlensäure und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Färbung an. Auf nachherigen Zusatz von Wasser trübt sie sich und setzt beim Erkalten gelbe Nadeln ab, die sich aus kochendem Wasser und Alkohol umkrystallisiren lassen. Ihre Natur ist noch unbekannt. Wird jene schwefelsaure Lösung über 100° C. erhitzt, so bildet sich neben Kohlensäure auch schweflige Säure, und die Mischung schwärzt sich.

Das dinitrosalicylsaure Methyloxyd löst sich in kalter Kalilauge zu methyldinitrosalicylsaurem Kali. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Holzgeist und dinitrosalicylsaures Kali.

Dinitrosalicylsaures Aethyloxyd[1]: $C_4H_5O . C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$. Die Dinitrosalicylsäure lässt sich leicht ätherificiren, wenn man durch ihre Lösung in heissem absolutem Alkohol Salzsäure leitet. Nachdem man alsdann durch gelindes Kochen die Flüssigkeit auf die Hälfte des Volumens gebracht hat, scheidet Wasser die gebildete Aetherart als schweres Oel ab, welches bald fest wird. Nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man es in glänzenden kleinen Tafeln, der Methylverbindung sehr ähnlich. Es schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur, erstarrt beim Erkalten zu einer faserigen Masse, verhält sich zu Alkalien wie die Methylverbindung.

Von der Trinitrosalicylsäure ist zur Zeit nur eine Verbindung, das trinitrosalicylsaure Methyloxyd bekannt, welches S. 277 bereits besprochen wurde.

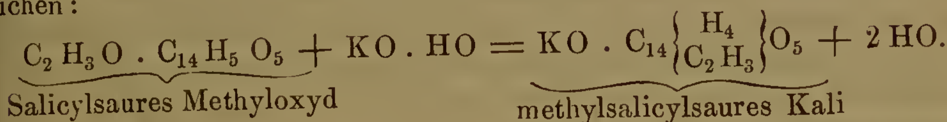
Von denjenigen Derivaten der beschriebenen Salicylsäuren, welche je ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines Alkoholradicals substituirt enthalten, ist im Hydratzustande noch keines dargestellt worden; überhaupt scheinen sie als Hydrate nicht existiren zu können. Sie entstehen zwar leicht aus den Salicylsäureäthern, z. B. durch Auflösen derselben in kalten Alkalilaugen, allein sobald man versucht, sie aus den resultirenden Alkalisalzen durch eine Säure wieder abzuscheiden, wird die primäre Aetherart regenerirt. Das Verhalten des salicylsauren Methyloxyds gegen Kalilauge möge hier für die anderen Fälle als Beispiel dienen.

In kalter oder mässig erwärmter Kalilauge löst sich das salicylsaure Methyloxyd mit Verlust seines Geruchs, überhaupt seiner Eigenschaften als zusammengesetzter Aether auf, und wird aus dieser Lösung durch

---

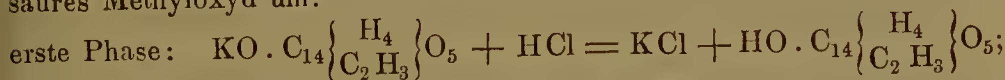
[1] Cahours a. a. O.

Wasser nicht wieder abgeschieden. Beide vereinigen sich vielmehr zu einem krystallisirenden Salze, dem methylsalicylsauren Kali. Bei dieser Vereinigung tritt das Kali an die Stelle des Methyloxyds im salicylsauren Methyläther; dieses Methyloxyd wird aber nicht als Oxydhydrat ausgeschieden, sondern der Sauerstoff desselben verbindet sich mit einem Wasserstoffatom aus dem Radical der Salicylsäure zu Wasser, während das Methyl die Stelle dieses eliminirten Wasserstoffatoms einnimmt. Folgende Gleichung möge diesen etwas ungewöhnlichen Substitutionsprocess verdeutlichen:

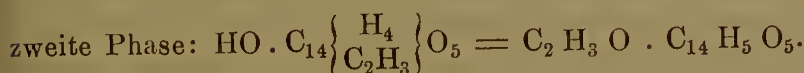


$$\underbrace{C_2H_3O\,.\,C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{methylsalicylsaures Kali}} + 2\,HO.$$

Versetzt man die wässerige Lösung jenes methylsalicylsauren Kalis mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich wahrscheinlich zuerst das Methylsalicylsäurehydrat, aber dieses wandelt sich sofort wieder in salicylsaures Methyloxyd um:

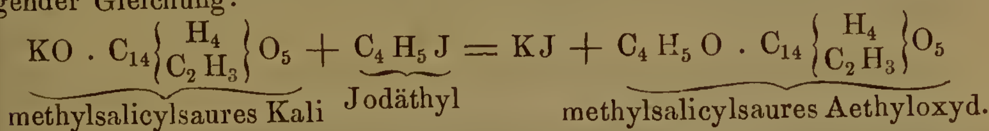


erste Phase: $$KO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5 + HCl = KCl + HO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5;$$



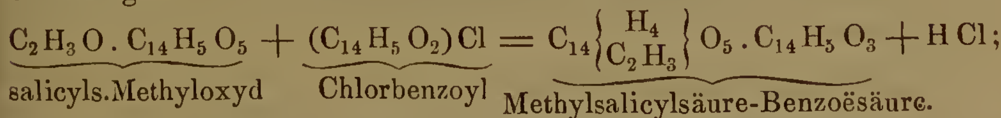
zweite Phase: $$HO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5 = C_2H_3O\,.\,C_{14}H_5O_5.$$

Durch Behandlung des methylsalicylsauren Kalis mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale bilden sich neben Jodkalium die Aetherarten der Methylsalicylsäure, z. B. das methylsalicylsaure Aethyloxyd nach folgender Gleichung:

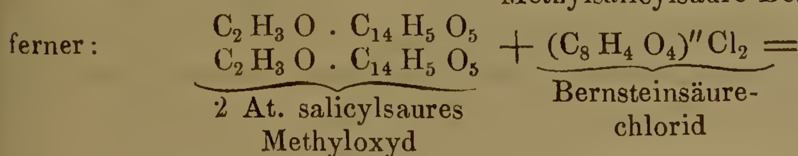


$$\underbrace{KO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{methylsalicylsaures Kali}} + \underbrace{C_4H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = KJ + \underbrace{C_4H_5O\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{methylsalicylsaures Aethyloxyd.}}$$

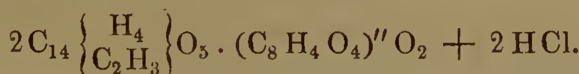
Auch in Verbindung mit wasserfreien Säuren sind die Methylsalicylsäure und die anderen analogen Abkömmlinge der Salicylsäure dargestellt worden, z. B. die Methylsalicylsäure-Benzoësäure und Methylsalicylsäure-Bernsteinsäure. Sie entstehen leicht aus den Salicylsäureäthern durch Behandlung mit den Säurechloriden, im Sinne der nachstehenden Gleichungen:



$$\underbrace{C_2H_3O\,.\,C_{14}H_5O_5}_{\text{salicyls. Methyloxyd}} + \underbrace{(C_{14}H_5O_2)Cl}_{\text{Chlorbenzoyl}} = \underbrace{C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5\,.\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Methylsalicylsäure-Benzoësäure.}} + HCl;$$



ferner: $$\underbrace{\begin{matrix}C_2H_3O\,.\,C_{14}H_5O_5\\C_2H_3O\,.\,C_{14}H_5O_5\end{matrix}}_{\text{2 At. salicylsaures Methyloxyd}} + \underbrace{(C_8H_4O_4)''Cl_2}_{\text{Bernsteinsäure-chlorid}} =$$



$$\underbrace{2\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5\,.\,(C_8H_4O_4)''O_2}_{\text{Methylsalicylsäure-Bernsteinsäure.}} + 2\,HCl.$$

Methylsalicylsaures Kali[1]): $KO . C_{14}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}O_5$. Wird salicylsaures Methyloxyd mit concentrirter Kalilauge versetzt, so vereinigen sich beide augenblicklich zu einem krystallinischen Salz, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem überschüssigen Kali befreit werden kann. Darauf aus einer kleinen Menge heissen Alkohols umkrystallisirt, erhält man es in sechsseitigen, beinahe farblosen, durchsichtigen Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das trockne Salz hält sich an der Luft unverändert, im feuchten Zustande färbt es sich, und wird zuletzt schwarz. Seine Lösung färbt Eisenoxydsalze purpurn. Säuren scheiden daraus salicylsaures Methyloxyd wieder aus. Beim Kochen der wässerigen Lösung zerfällt es in Methyloxydhydrat und salicylsaures Kali.

Das Natronsalz verhält sich dem Kalisalze ganz ähnlich, ist aber in den genannten Lösungsmitteln weniger leicht löslich.

Methylsalicylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}O_5 + HO$, scheidet sich bei langsamem Eintragen von salicylsaurem Methyloxyd in warm gesättigtes Barytwasser als krystallinischer Niederschlag ab, den man auf dem Filter mit Weingeist wäscht und im Vacuum trocknet. Bei der trocknen Destillation zerlegt sich die Verbindung in Kohlensäure, kohlensauren Baryt und phenylsaures Methyloxyd (Anisol).

Die Verbindungen der Methylsalicylsäure mit den schweren Metallen sind meist unlösliche Salze; man erhält sie leicht aus dem Kalisalz durch doppelte Zersetzung.

Methylsalicylsaures Methyloxyd[2]): $C_2 H_3 O . C_{14}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}O_5$. Es bildet sich leicht, wenn man trocknes methylsalicylsaures Kali mit Jodmethyl in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre erhitzt. Das Product wird durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Verbindung siedet bei 248° C. Auf gleiche Weise, mittelst Jodäthyl und Jodamyl, sind das methylsalicylsaure Aethyloxyd und Amyloxyd dargestellt worden, wovon das erstere bei 262°, das letztere bei 300° C. siedet. Alle drei liefern mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure krystallisirende Substitutionsproducte.

Methylsalicylsäure-Benzoësäure[3]): $C_{14}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}O_5 . C_{14} H_5 O_3$, entsteht durch Erhitzen äquivalenter Mengen von benzoësaurem Methyloxyd und Chlorbenzoyl, so lange noch Salzsäuregas frei wird. Das Product ist eine klebrige Masse, welche nach und nach krystallinisch wird.

---

[1]) Procter, Annalen der Chemie, Bd. 48, S. 68. — Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 10, S. 327 und Bd. 27, S. 5.

[2]) Cahours, Compt. rend. Bd. 39, S. 256.

[3]) Gerhardt, Compt. rend. Bd. 38, S. 32.

Man wäscht es mit Kalilauge und krystallisirt aus Alkohol oder Aether um. Die wasserfreie Doppelsäure schiesst daraus in prächtigen, stark glänzenden, schiefen rhombischen Prismen an. Sie ist unlöslich in Wasser. Wässerige selbst heisse Kalilauge wirkt nicht darauf ein; festes Kalihydrat zerlegt sie beim Erhitzen unter Ausgabe einer aromatisch riechenden Substanz und unter Bildung von salicylsaurem Kali.

Methylsalicylsäure-Cuminsäure: $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5 \cdot C_{20}H_{11}O_3$. Wird eben so wie die vorige Verbindung dargestellt, nur muss man die Mischung von salicylsaurem Methyloxyd und Cuminsäurechlorid etwas stärker erhitzen. Das dicke ölartige Product bleibt lange Zeit flüssig, aber nach dem Uebergiessen mit ein wenig Aether wird es beim Verdampfen desselben zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in sehr glänzenden rhombischen Blättchen. Sie ist in Wasser unlöslich, auch in kaltem Alkohol nur wenig, in Aether sehr leicht löslich. Aus der ätherischen Lösung setzt sie sich oft in sehr grossen schiefen rhombischen Prismen ab.

Methylsalicylsäure-Bernsteinsäure: $2\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5 \cdot (C_8H_4O_4)\,O_2$. Digerirt man bei gelinder Wärme Bernsteinsäurechlorid mit ungefähr dem doppelten Gewicht von salicylsaurem Methyloxyd so lange, bis keine Salzsäure mehr entweicht, behandelt alsdann die bräunliche feste Masse mit verdünnter Kalilauge, und löst den Rückstand in siedendem Alkohol auf, so krystallisirt die Verbindung in grossen rechtwinkligen Blättern aus. Sie ist in Aether wenig löslich.

Aehnlich wie das salicylsaure Methyloxyd gegen kalte Kalilauge verhalten sich die verschiedenen Substitutionsproducte desselben, welche Chlor, Brom, Untersalpetersäure an Stelle von Wasserstoffatomen der Salicylsäure enthalten. Von den Salzen der resultirenden Verbindungen sind hauptsächlich die der Methyldinitrosalicylsäure dargestellt. Das Kali- und Natronsalz entstehen leicht durch Auflösen von dinitrosalicylsaurem Methyloxyd in verdünnter Kali- oder Natronlauge, und krystallisiren beim vorsichtigen Abdampfen der Lösungen.

Methyldinitrosalicylsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO \cdot C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5$, entsteht durch Auflösen von dinitrosalicylsaurem Methyloxyd in warmer Ammoniakflüssigkeit, krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelben durchsichtigen Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser löslich. Salzsäure scheidet daraus das dinitrosalicylsaure Methyloxyd unverändert wieder ab.

Methyldinitrosalicylsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_5$, fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung des vori-

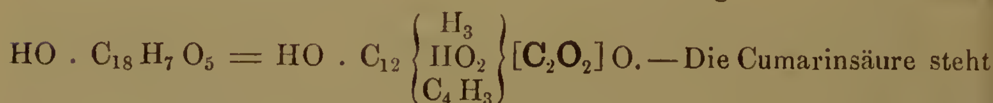
gen Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd als schön gelber, pulvriger Niederschlag zu Boden. Es hat, im Vacuum getrocknet, obige Zusammensetzung.

Die Verbindungen der Aethylsalicylsäure sind denen der Methylsäure ausserordentlich ähnlich. Die äthylsalicylsaure Benzoësäure: $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_5 \cdot C_{14}H_5O_3$, wie die entsprechende Methylverbindung bereitet, ist eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, krystallinische Substanz. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung setzt sie sich zuerst als ein Oel ab, welches nach und nach in warzenförmig gruppirten Prismen krystallisirt.

Die entsprechende Amylsalicylsäure-Benzoësäure bildet eine klebrige Masse, wird nur schwierig fest.

Cumarinsäure.

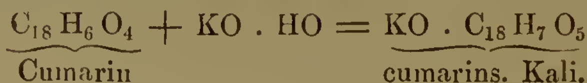
Acetosalicylsäure. — Zusammenzetzung:



$$HO \cdot C_{18}H_7O_5 = HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O.$$ — Die Cumarinsäure steht zu der Salicylsäure in demselben Verhälsniss, wie die Zimmtsäure zur Benzoësäure, und wie die Angelikasäure zur Propionsäure.

Sie krystallisirt [1]) aus ihren Lösungsmitteln in spröden, durchsichtigen, stark glänzenden Blättchen, hat einen bittern Geschmack, röthet Lackmus, schmilzt bei etwa 190° C., lässt sich nicht sublimiren, erleidet vielmehr beim stärkeren Erhitzen leicht Zersetzung. Sie löst sich in Alkohol und Aether, auch in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Sie färbt im reinen Zustande die Eisenoxydsalze nicht.

Sie entsteht aus dem Cumarin, einem aldehydartigen Körper, welcher sich durch den Mindergehalt der Elemente von 1 Atom Wasser von der wasserfreien Cumarinsäure unterscheidet, beim Erhitzen mit Kalihydrat:



$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + KO \cdot HO = \underbrace{KO \cdot C_{18}H_7O_5}_{\text{cumarins. Kali.}}$$

Man kocht Cumarin mit sehr concentrirter Kalilauge, welcher man nach Umständen noch Stücke von festem Kalihydrat hinzufügt; es darf jedoch nicht zu stark erhitzt werden, und keine Wasserstoffentwicklung eintreten. Die gebildete Cumarinsäure erfährt nämlich durch Schmelzen mit Kalihydrat leicht eine weitere Zersetzung, wobei Salicylsäure auftritt, deren partielle Bildung bei jenem Process immerhin nicht ganz zu vermeiden ist. Die geschmolzene Masse wird nachher in Wasser gelöst,

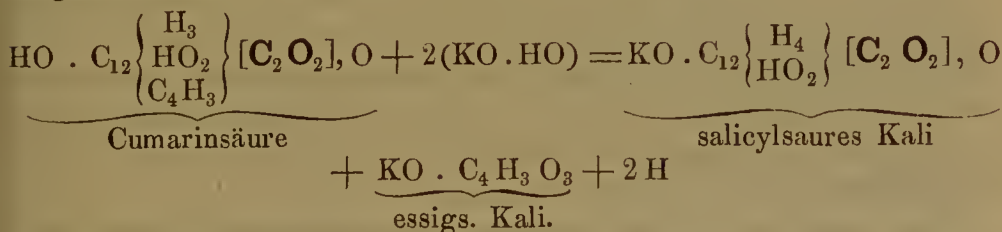
---

[1]) Delalande, Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 334; Bleibtreu, daselbst Bd. 59, S. 183.

darauf mit Salzsäure schwach übersättigt, und die ausgefällte Cumarinsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser von der in kaltem Wasser löslicheren Salicylsäure befreit. Um noch etwa beigemengtes Cumarin zu entfernen, löst man die Säure in Ammoniak, kocht die gelbe Flüssigkeit, bis das freie Ammoniak ausgetrieben ist, und fällt dann mit salpetersaurem Silberoxyd. Der entstehende gelblichweisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, und nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, welche letztere das anhängende Cumarin vollständig wegnehmen. Das cumarinsaure Silberoxyd wird dann mit Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedene Cumarinsäure mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdunstet, und der Rückstand schliesslich umkrystallisirt.

Die Cumarinsäure ist, wie schon erwähnt, nicht unzersetzt sublimirbar. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus liefert sie nach Benzoësäure riechende Dämpfe und ein flüchtiges Oel, welches Eisenoxyd violett färbt und sich in Kalilauge auflöst, demnach wohl hauptsächlich aus Phenyloxydhydrat besteht. Ein harzartiger Rückstand hinterbleibt. Bei recht vorsichtigem Erhitzen sublimiren mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes weisse, glänzende Krystalle, von denen nicht ermittelt ist, ob sie unveränderte Cumarinsäure sind.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt sie sich unter Wasserstoffgasentwicklung, und es bildet sich salicylsaures, wahrscheinlich auch essigsaures Kali:



$$\underbrace{HO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\C_4H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Cumarinsäure}} + 2(KO\,.\,HO) = \underbrace{KO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2\,O_2],\ O}_{\text{salicylsaures Kali}}$$

$$+ \underbrace{KO\ .\ C_4H_3O_3}_{\text{essigs. Kali.}} + 2\,H$$

Die Cumarinsäure ist eine schwache Säure, treibt aber die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Das Barytsalz ist löslich in Wasser, die Bleiverbindung wird aus dem neutralen Ammoniaksalz durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd als weisses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Das cumarinsaure Silberoxyd: $AgO\ .\ C_{18}H_7O_5$, fällt beim Vermischen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als gelbweisses, schweres Pulver nieder. Es hält sich an der Luft und bei 100° C. unverändert.

Cumarin.

Zusammensetzung: $C_{18}H_6O_4 = \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\C_4H_3\end{matrix}\right\}\right)''[C_2\,O_2]$? Das Cumarin unterscheidet sich von der wasserfreien Cumarinsäure durch den

Mindergehalt der Elemente von 1 Atom Wasser, welche es unter günstigen Verhältnissen aufnimmt, damit Cumarinsäure bildend. Es verhält sich demnach zur Cumarinsäure, wie das Glyoxal (siehe den Bd. I, S. 681) zur Glyoxylsäure. Auch sein chemisches Verhalten, soweit darüber Erfahrungen gesammelt sind, unterstützt die Annahme, dass es zur Kohlensäure in ähnlicher Relation stehe, wie das Glyoxal, dass es nämlich an Stelle der zwei extraradiealen Sauerstoffatome der Kohlensäure ein zweiatomiges Radical enthalte. Dieses zweiatomige Radical ist im Glyoxal das Oxymethylen: $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ HO_2 \end{matrix} \right\}$, im Cumarin ist es Phenylen: $(C_{12} H_4)$, welches ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Oxyl: HO_2, und ein anderes durch Acetyl: $C_4 H_3$ vertreten enthält. In wie weit diese Annahme richtig ist, bleibt durch weitere Untersuchungen zu entscheiden.

Das Cumarin[1]) ist eine feste flüchtige Substanz, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, rechtwinklichen Blättchen oder Nadeln. Die Krystalle sind hart und knirschen zwischen den Zähnen. Es hat einen angenehmen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack, wirkt in grösseren Mengen innerlich genommen betäubend, schmilzt bei gegen 50° C., siedet bei 270° C. und lässt sich unverändert destilliren. Es löst sich leicht in Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen, sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Die heiss gesättigte, wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig.

Es ist noch nicht gelungen, das Cumarin künstlich zu erzeugen; aber man hat es in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen gefunden; in der Tonkabohne[2]), in den Blüthen von *Melilotus officinalis*[3]), in *Asperula odorata*[4]), *Anthoxantum odoratum*[5]), *Myroxylon toluiferum*[6]), in den Blättern von *Angraecum fragrans*[7]), im Kraute von *Orchis fusca*[8]), in der Rinde des Weichselholzes[9]) u. a. m.

Aus den Tonkabohnen gewinnt man das Cumarin einfach durch Ausziehen mit Aether und Behandeln des nach dem Abdunsten des Aethers bleibenden Rückstandes mit Alkohol, welcher Fett ungelöst zurücklässt und woraus das Cumarin beim Eindampfen krystallisirt. Das zweckmässigste Verfahren ist nach Gössmann folgendes: Die feingeschnittenen Tonkabohnen werden mit ungefähr dem gleichen Volumen 80grädigen Alkohols längere Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit filtrirt, und

---

[1]) Delalande, Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 332. — [2]) Boullay und Boutron-Charlard, Journ. de Pharm. Bd. 11, S. 480. — Delalande, Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 332. — Bleibtreu, daselbst, Bd. 59, S. 181. — Gössmann, daselbst, Bd. 88, S. 66. — [3]) Guillemette, Journal de Pharm. Bd. 21, S. 172; auch in Annalen der Chemie Bd. 14, S. 324. — [4]) Kossmann, Annalen der Chemie Bd. 52, S. 387. — Bleibtreu, a. a. O. S. 179. — [5]) Bleibtreu, a. a. O., S. 179. — [6]) Leroy, Journal de Pharm. [3], Bd. 11, S. 37. — [7]) Gobley, daselbst, Bd. 17, S. 348. — [8]) Bley, Archiv der Pharm. Bd. 142, S. 32. — [9]) Kittel, Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie, Bd. 7, S. 12.

der Rückstand nochmals so behandelt. Von den vereinigten Lösungen wird so viel Alkohol abdestillirt, bis der Rückstand sich zu trüben beginnt. Derselbe wird alsdann mit dem vierfachen Volumen Wasser vermischt, worauf das Cumarin krystallinisch niederfällt. Man erhitzt dann das ganze Gemisch zum Sieden und filtrirt heiss durch ein mit Wasser getränktes Filter, welches das mitgefällte Fett zurückhält. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil des Cumarins aus. Durch Concentrirung der Mutterlauge erhält man den Rest davon, der, wenn er nicht farblos ist, durch Behandeln mit Thierkohle leicht vollkommen rein erhalten werden kann. Aus 500 Gramm Tonkabohnen gewinnt man so ungefähr 7 Gramme reines Cumarin.

Aus dem Waldmeister (*Asperula odorata*), welchem das Cumarin den aromatischen Geruch verleiht, stellt Bleibtreu dasselbe auf folgende Weise dar: Der kurz vor und während der Blüthe gesammelte Waldmeister wird im lufttrockenen Zustande eine Zeit lang mit Weingeist digerirt, von der erhaltenen, dunkel grünbraun gefärbten Lösung der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, und der dunkelbraune Rückstand weiter zur Syrupconsistenz eingedampft. Dieser Syrup wird mit Wasser ausgekocht, die braungefärbte Lösung heiss filtrirt und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Abdestilliren eine gelbe Substanz hinterlässt, die im Ansehen und Geruch grosse Aehnlichkeit mit Honig hat, und woraus sich nach einiger Zeit eine nicht unbeträchtliche Menge Cumarin in gelben Krystallnadeln ausscheidet. Die heisse wässerige Lösung dieser Krystalle, welche beim Erkalten zuerst sich milchig trübt, setzt beim längeren Stehen die Substanz in weisslichen, fast zollangen Nadeln ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vollends zu reinigen sind.

Nach demselben Verfahren kann man das Cumarin aus *Anthoxantum odoratum*, der auf den meisten Wiesen wachsenden Grasart, ausziehen, von welcher der eigenthümliche, angenehme Geruch des Heues herrühren soll.

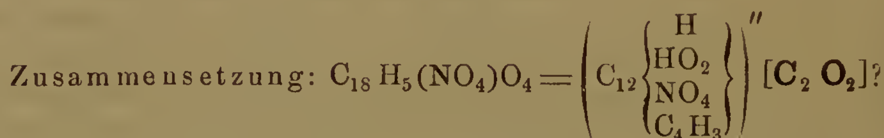
Ueber das chemische Verhalten des Cumarins liegen erst wenige Beobachtungen vor. Es wird von Kalilauge mit gelber Farbe leicht gelöst und daraus durch Säuren unverändert wieder gefällt. Ammoniak löst und verändert es nicht. Durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge geht es unter Aufnahme der Elemente von Wasser in Cumarinsäure über. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure und wahrscheinlich Essigsäure unter Wasserstoffgasentwickelung. Auch alkoholische Kalilauge bewirkt bei längerem Kochen die Umsetzung des Cumarins in Cumarinsäure.

Verdünnte Säuren lösen es bei Siedhitze unverändert, concentrirte Schwefelsäure verkohlt es sofort. Kalte, rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitrocumarin, kochende gewöhnliche Salpetersäure in Trinitrophenylsäure. — Chlor und Brom erzeugen damit unter Zersetzung weisse krystallinische Körper. In Alkohol gelöstes Jod verwandelt

es in eine goldglänzende krystallinische Masse. Innerlich genommen geht das Cumarin unverändert in den Harn über.

Die wässerige Lösung des Cumarins erzeugt in der Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd eine reichliche Fällung. — Kocht man in Salzsäure gelöstes fünffach Chlorantimon mit Cumarin, so setzen sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab von noch nicht genau ermittelter Zusammensetzung, welche Chlor und Antimon, nebst den Bestandtheilen des Cumarins enthalten. Dieselben werden beim Erhitzen zersetzt und scheiden nach dem Uebergiessen mit Wasser bald ein weisses Pulver und seideglänzende Nadeln ab.

Nitrocumarin.



Zusammensetzung: $C_{18}H_5(NO_4)O_4 = \left(C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ HO_2 \\ NO_4 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}\right)'' [C_2O_2]?$

Das Nitrocumarin[1]) bildet sich sehr leicht beim Eintragen von Cumarin in kalte, rauchende Salpetersäure; dieses wird davon sofort unter Wärmeentwicklung, die sich indess nicht zu sehr steigern darf, gelöst, und auf nachherigen Zusatz von Wasser fällt die Nitroverbindung als weisser käsiger Niederschlag zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit hat eine tiefgelbe Farbe von gebildeter Pikrinsäure. — Aus heissem Wasser, Alkohol oder Aether, in welchen Flüssigkeiten es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in kleinen seideglänzenden Nadeln, die bei 170° C. schmelzen und bei stärkerem Erhitzen sublimiren.

Es löst sich in Alkalien mit rothgelber Farbe, und wird durch Säuren unverändert gefällt. Auch durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird es nicht verändert. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Kochen Ammoniak, und setzt beim Erkalten einen Theil des Nitrocumarins unverändert wieder ab. — Wird die davon abfiltrirte neutrale Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag von der Zusammensetzung: $3\,PbO\,.\,C_{18}H_5(NO_4)O_4$, der sich in viel Wasser mit gelber Farbe löst, in Alkohol und Aether aber wenig löslich ist. Säuren scheiden daraus Nitrocumarin ab.

Auf gleiche Weise erhält man mittelst salpetersauren Silberoxyds die Silberverbindung: $2\,AgO\,.\,C_{18}H_5(NO_4)O_4$ als schön orangefarbenen Niederschlag, der sich auch in heissem Wasser löst, in Alkohol und besonders in Aether wenig löslich ist. Beim Trocknen im Wasserbade zersetzt sie sich, verpufft beim Erhitzen.

Durch Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeile wird das Nitro-

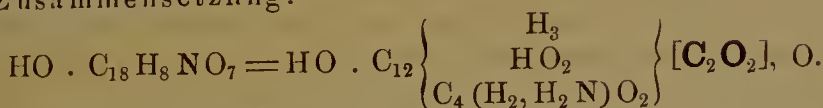
---

[1]) Delalande, a. a. O. — Bleibtreu, a. a. O.

cumarin in eine Verbindung mit basischen Eigenschaften, das Cumaramin[1]): $C_{18}H_7NO_4$ verwandelt.

Salicylursäure.

Zusammensetzung:



$$HO \, . \, C_{18}H_8NO_7 = HO \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_4(H_2, H_2N)O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], \, O.$$

Wie letztere Formel ausspricht, steht die Salicylursäure zur Salicylsäure in gleicher Beziehung, wie die Hippursäure zur Benzoësäure. Sie enthält das sauerstoffhaltige Radical der Amidoessigsäure als Substitut eines Wasserstoffatoms im Radical der Salicylsäure.

Die Salicylursäure bildet sich nach Bertagnini's[2]) Versuchen beim Durchgange von Salicylsäure durch den Thierkörper. Bei stündlich wiederholtem Genuss von je 25 Centigrammen Salicylsäure trat bei Bertagnini am ersten Tage keine Störung der Gesundheit ein; am zweiten Tage empfand er anhaltendes Ohrensausen und hatte ein Gefühl von Betäubung. Schon eine Stunde nach dem Einnehmen der ersten Dosis färbt sich der Harn auf Zusatz von Eisenchlorid violett. Nachdem auf diese Weise während zweier Tage 6 bis 7 Gramme Salicylsäure genommen sind, wird der gesammelte Harn, welcher normal schwach sauer reagirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, die von den ausgeschiedenen Salzen getrennte Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert und wiederholt mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine stark saure, wässerige Flüssigkeit, woraus sich beim weiteren Verdampfen Krystalle absetzen, die man durch Auspressen, Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle reinigt. Diese krystallinische Masse ist ein Gemenge feiner Nadeln von Salicylursäure und dicker, glänzender Nadeln von Salicylsäure. Durch Erhitzen auf 150° C. in einem trocknen Luftstrome lässt sich die Salicylsäure daraus vollständig verflüchtigen. Der Rückstand giebt nach dem Umkrystallisiren aus heissem, mit etwas Thierkohle versetztem Wasser reine Salicylursäure in feinen, glänzenden, concentrisch gruppirten Krystallnadeln. Sie ist in kaltem Wasser wenig, leicht in kochendem Wasser wie auch in Alkohol, ziemlich leicht in Aether löslich. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, schmeckt bitter und färbt Eisenoxydsalze violett wie die Salicylsäure. Sie schmilzt bei etwa 160° C., und erstarrt beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse. Bei 170° C. beginnt sie sich zu bräunen, und zersetzt sich unter Verflüchtigung von Salicylsäure. Bei stärkerem Erhitzen schwillt die Masse auf, entwickelt Ammoniak und hinterlässt Kohle.

---

1) Frapoli und Chiozza, Annalen der Chemie Bd. 95, S. 252.

2) Nuovo Cimento Bd. 1, S. 363. — Im Auszuge in den Annalen der Chemie Bd. 97, S. 249.

Sie verträgt kurzes Kochen mit rauchender Salzsäure, ohne verändert zu werden. Erst nach mehrstündigem Kochen zerfällt sie in Salicylsäure. Durch stundenlanges Kochen mit überschüssigem Barytwasser wird sie nur sehr unerheblich verändert, und giebt dabei etwas Ammoniak aus. Wird die wässerige Lösung der Säure mit Bleisuperoxyd gekocht, so verliert dies seine braune Farbe, und beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich kleine glänzende Nadeln aus, von nicht ermittelter Zusammensetzung.

Die Salze der Salicylursäure sind meist krystallirbar und lassen sich leicht durch Kochen der wässerigen Säure mit den kohlensauren Basen erhalten.

Der salicylursaure Baryt bildet grosse harte Säulen, die beim Erwärmen undurchsichtig werden. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz, giebt Ammoniak und ein nach Phenyloxydhydrat riechendes Oel aus, und hinterlässt kohlensauren Baryt. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Der salicylursaure Kalk krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in Nadeln aus, ist in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich. — Ein anderes Kalksalz, vielleicht calcium-salicylsaurer Kalk bildet sich, wenn man die warme wässerige Lösung der Säure in Kalkmilch so lange einträgt, bis das Ganze plötzlich zu einer, aus glänzenden Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Dieses Salz ist in kaltem wie in kochendem Wasser unlöslich.

Gallussäure.

Dioxysalicylsäure; Trioxysalylsäure. Sie ist 1785 von Scheele entdeckt, in neuerer Zeit besonders von Strecker genauer untersucht.

Zusammensetzung: $HO . C_{14}H_5O_9 = HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (H\,O_2)_3 \end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}],O.$

Die Gallussäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in weissen, seideglänzenden Nadeln mit 2 Atomen Krystallwasser, welche bei 120° C. fortgehen. Sie ist geruchlos, schmeckt schwach säuerlich, adstringirend, röthet Lackmus, löst sich in 100 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wassers, sehr leicht auch in Alkohol, weniger leicht in Aether. Sie färbt die neutrale Lösung der Eisenoxydsalze tiefblau.

Sie kommt in mehreren Pflanzen und Pflanzentheilen fertig gebildet vor, und wird aus der Galläpfelgerbsäure durch künstliche Zerzetzung gewonnen. Sie ist aufgefunden im Sumach und Dividivi, in den Mangokörnern, in den westindischen Anacardiumfrüchten, in den Blumen von *Arnica montana*, in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *Veratrum album*, *Colchicum autumnale*, in der Rinde von *Strychnos nux vomica* u. a. m. In

den Galläpfeln ist davon nur eine ausserordentlich geringe Menge enthalten. Gewöhnlich kommt sie in Gemeinschaft mit Gerbsäure vor, so im Sumach und Dividivi. Um hieraus die Gallussäure rein und frei von Gerbsäure darzustellen, kocht man, nach Stenhouse[1]), die betreffenden Substanzen wiederholt mit Wasser aus, fällt aus der filtrirten Flüssigkeit die vorhandene Gerbsäure mit Leim, filtrirt und dampft das Filtrat zur Extractconsistenz ein. Diesen Rückstand zieht man nun mit heissem Alkohol aus, destillirt nachher den grössten Theil des Alkohols ab, und lässt die Gallussäure auskrystallisiren. Ist ihre Menge so gering, dass sich nichts davon ausscheidet, so bringt man die alkoholische Lösung ganz zur Trockne und extrahirt hernach mit Aether. Die bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung sich absetzenden, meist gefärbten Krystalle von noch unreiner Gallussäure werden durch Umkrystallisiren aus heissem, Thierkohle enthaltendem Wasser rein erhalten.

Am einfachsten und in reichlichster Menge gewinnt man die Gallussäure durch Zerlegung der Gerbsäure. Dieselbe gehört nach Strecker's Untersuchung zu den Glucosiden, und zwar enthält sie Zucker mit Gallussäure verbunden, welche Verbindung sowohl durch Gährung, wie durch Kochen mit Kalilauge, wie auch durch gleiche Behandlung mit verdünnten Säuren aufgelöst wird. Das ursprünglich von Scheele befolgte, später von Braconnot verbesserte Verfahren zur Darstellung der Gallussäure ist folgendes: Etwa 10 Pfund gröblich gestossene Galläpfel (das an Gerbsäure reichste Material) werden mit Wasser befeuchtet und in einem offenen Gefässe sechs Wochen lang bei einer Temperatur von 20⁰ bis 28⁰ C. sich überlassen. Die Masse wird so oft von Neuem befeuchtet, als sie auszutrocknen beginnt. Sie quillt dabei auf und bedeckt sich mit Schimmel. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird sie ausgepresst, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, auf ein Filter gebracht und nochmals gepresst. Nach Scheele und Braconnot's Erfahrung setzt sich aus diesen vereinigten wässerigen Lösungen beim Erkalten die Gallussäure in graugelben Krystallen ab. Sie wird durch Kochen mit 8 Theilen Wasser und Thierkohle gereinigt und krystallisirt dann aus der heiss filtrirten Lösung sofort farblos aus. Nach Büchner[2]) scheidet sich aus dem wässerigen Auszuge der wiederholt befeuchteten und wochenlang der angegebenen Temperatur sich selbst überlassenen, zerkleinerten Galläpfel nicht immer sogleich Gallussäure aus. Derselbe erhielt vielmehr statt ihrer ein weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver, welches sich in heissem Wasser zu einer milchigen, trüb durchs Filter laufenden Flüssigkeit löste, und aus dieser sich ebenso wieder abschied. Dieses Pulver besteht gleichwohl grösstentheils aus Gallussäure, aber es enthält noch eine geringe Menge einer anderen Substanz, die Büchner für Ellagsäure hält, welche die Krystallisation der Gallussäure hindert. Diese lässt sich übrigens leicht

[1]) Annalen der Chemie Bd. 45, S. 9. [2]) Daselbst Bd. 53, S. 184.

durch Erwärmen jenes Pulvers mit Alkohol, welcher die Ellagsäure ungelöst zurücklässt, davon trennen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt dann die Gallussäure beim Erkalten rein aus. Man erhält so aus den 10 Pfund Galläpfeln ohngefähr $1^1/_4$ Pfund reine Gallussäure. Dieses Verfahren ist zeitraubend, aber sehr einfach und sehr ergiebig.

Die künstliche Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure geschieht nach Liebig und Luk[1]), auf folgende Weise. Man trägt in kochende Kalilauge, welche ein Drittel trockenes Aetzkali enthält, 1 Theil Gerbsäure in kleinen Portionen nach und nach ein, übersättigt nach einigem Erkalten die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, wobei die Masse endlich erstarrt, und presst alsdann stark aus. Man reinigt diese Gallussäure von beigemengten färbenden Materien zunächst durch Auflösen in Thierkohle enthaltendem Wasser, sodann von noch etwas adhärirendem, gallusaurem Kali durch Umkrystallisiren aus möglichst geringer Menge etwas Salzsäure enthaltenden Wassers. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist sie völlig rein. Diese Methode liefert gegen 60 Procent der angewandten Gerbsäure an reiner Gallussäure. Statt der reinen Gallussäure kann man auch den zur Extractconsistenz eingedampften, wässerigen Auszug von Galläpfeln benutzen.

Wie durch Kalilauge, kann man, nach Liebig, die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure auch durch Kochen mit Schwefelsäure, nach Stenhouse auch mit Salzsäure bewirken. In beiden Fällen müssen die Säuren, die Schwefelsäure mit der 8fachen Menge, die Salzsäure mit der 3fachen Menge Wasser, verdünnt sein.

Nach Wetherill's[2]) Erfahrungen mischt man am besten concentrirte Schwefelsäure mit dem vierfachen Volumen Wasser und kocht 10 Thle. dieser Mischung mit 1 Thl. trockner Gerbsäure so lange, bis die Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt. Man erhält so gegen 87 Procent Gallussäure.

Verwandlungen der Gallussäure. Die Gallussäure ist eine leicht veränderliche Säure, und erleidet unter dem Einfluss fast aller einiger Maassen kräftig wirkender Agentien leicht Zersetzungen, deren Verlauf jedoch im Allgemeinen noch wenig genau studirt ist.

Bei trockner Destillation, besonders bei vorsichtigem Erhitzen auf 210° bis 215° C., zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallussäure; ausserdem entstehen immer grössere oder geringere Mengen eines secundären Zerzetzungsproductes, der Metagallussäure, welche sich in reichlicher Menge bildet, wenn man die Gallussäure rasch auf 250° C. erhitzt.

Die wässerige Lösung der Gallussäure hält sich bei Abschluss der Luft unverändert. Durch Zutritt von Sauerstoff erfährt sie, besonders beim Kochen, eine Zersetzung und scheidet eine schwarze, humusartige Materie

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 53, S. 180.

[2]) Journal für prakt. Chemie Bd. 42, S. 247.

ab. Viel rascher erfolgt diese Oxydation und Zersetzung bei Gegenwart von freiem Alkali.

Mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Kalk vermischt, nimmt die Gallussäurelösung bei Zutritt der Luft eine bläuliche Farbe an, die nachher indigoblau wird; zuletzt setzt sich ein grünblauer Niederschlag ab. Beim Erhitzen der Gallussäure mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Kalk fällt kohlensaurer Kalk nieder, und die anfangs farblose Flüssigkeit wird während des Erkaltens schön blau. Wenn die Intensität dieser Farbe nicht mehr zunimmt, so erhält man auf Zusatz von Alkohol oder Aetherweingeist einen schwarzblauen, flockigen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung. Diese Verbindung ist von Waekenroder[1]) Gallerythronsäure, von Berzelius Blaugallussäure genannt. Jene blaue Lösung wird durch Säure schön roth gefärbt, gewinnt aber bei nachheriger Neutralisation mit Kalk die blaue Farbe wieder.

Die Gallussäure wird durch Chlor und Brom leicht zerstört, eben so durch Erwärmen mit Salpetersäure, welche daraus Oxalsäure erzeugt, und durch andere kräftige Oxydationsmittel. Sie reducirt leicht Silber und Gold aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze.

Concentrirte Schwefelsäure entzieht der Gallussäure beim Erhitzen auf 140° C. die Elemente von Wasser, und erzeugt daraus eine neue Säure, die Rufigallussäure: $HO . C_{14} H_3 O_7$, welche weiter unten beschrieben werden soll.

Wird Gallussäure mit einer Auflösung von 2 Thln. Chlorcalcium in 5 Thln. Wasser gekocht, so entweicht Kohlensäure, und wenn die Flüssigkeit den Concentrationsgrad erreicht hat, dass ihre Siedetemperatur bei 120° bis 122° C. liegt, so setzt sich ein gelblicher, reichlicher Niederschlag von kleinen, unregelmässig gebildeten, mikroskopischen Krystallen ab. Dieselben röthen Lackmuspapier und erzeugen auf feuchtem Papier nach einiger Zeit einen schwarzen Fleck. Sie haben einen dem Chlorcalcium ähnlichen Geschmack, verlieren im lufttrocknen Zustande bei 110° C. nichts mehr an Gewicht. Pyrogallussäure entsteht bei jenem Process nicht.

Gallussaure Salze. Die Gallussäure ist eine schwache Säure, treibt aber die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus. Sie gilt fast allgemein noch für eine dreibasische Säure, weil von ihr Salze existiren, welche auf 14 Atome Kohlenstoff nur 3 Atome Wasserstoff und 3 Atome Metall enthalten. Viele andere Salze haben auf 14 Atome Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Metall, noch andere 5 Atome Wasserstoff und 1 Atom Metall. Wir haben aber schon bei der Salicylsäure (s. S. 255) erfahren, dass die Zahl der in einer Säure durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome über die Basicität der Säuren allein nicht entscheidet, weil, wie grade die Salicylsäure beweist, nicht bloss die basischen

[1]) Archiv der Pharmacie Bd. 28, S. 39.

Wasserstoffatome, sondern auch solche in dem Radical durch Metalle vertretbar sind. Bis jetzt sind derartige Substitutionen nur bei den Säuren wahrgenommen, welche im Radical Wasserstoff durch Oxyl (HO_2) vertreten enthalten, und wie es scheint erfolgt die Substitution von Radicalwasserstoffatomen durch Metalle desto leichter, je mehr Oxylatome das Säureradical enthält, woraus man vielleicht weiter folgern darf, dass es grade der Wasserstoff des Oxyls ist, welcher durch Metalle vertretbar ist, dass also der S. 256 beschriebene baryum-salicylsaure Baryt nach der Formel: $BaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ BaO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O$ zusammengesetzt zu betrachten sein würde.

Wir sind gewiss um so mehr berechtigt, ähnliche Verhältnisse bei der Gallussäure zu supponiren, und sie für eine einbasische Säure zu halten, da die Salicylsäure, als deren Abkömmling wir sie betrachten, zweifellos eine einbasische Säure ist.

Bei der Gallussäure, welche im Radical drei Atome Oxyl enthält, geschehen im Allgemeinen die Substitutionen von Radicalwasserstoffatomen viel leichter als bei der Salicylsäure. Das Bestreben der Gallussäure, Metallatome in das Radical für Wasserstoff aufzunehmen, überwiegt sogar die Verwandtschaft der Essigsäure zu diesem Metalloxyde, so dass z. B. cobalt-gallussaures Cobaltoxydul aus einer überschüssige Gallussäure enthaltenden Lösung von essigsaurem Cobaltoxydul unter Entweichen der Essigsäure sich abscheidet. — Die Gallussäure hat zudem grosse Neigung, basische Salze zu erzeugen. Die nachstehend beschriebenen Salze sind der Mehrzahl nach von Büchner [1]) untersucht.

Gallussaures Kali. Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt, sondern nur die saure Verbindung: $2 (KO . C_{14}H_5O_9) + HO . C_{14}H_5O_9 + 2 HO$, bekannt. Ueberhaupt hat die Darstellung der Alkalisalze der Gallussäure wegen der leichten Zersetzbarkeit ihrer Lösungen grosse Schwierigkeiten. Nach Büchner erhält man jenes saure Salz auf die Weise, dass man eine alkoholische Kalilauge tropfenweise und unter Vermeidung jeden Ueberschusses derselben in eine weingeistige Gallussäurelösung einträgt. Es entsteht sogleich ein weisser Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst. Man fährt so lange fort, die Kaliflüssigkeit einzutröpfeln, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit grüne Adern erscheinen, und dieselben beim Umrühren nicht wieder verschwinden. Das gebildete Kalisalz scheidet sich dabei in zarten weissen Flocken ab, die auf dem Filter so lange mit Alkohol gewaschen werden, bis alle freie Gallussäure daraus entfernt ist. In gelinder Wärme getrocknet, hat es obige Zusammensetzung.

Es erscheint in trockenem Zustande als weisses krystallinisches Pulver, welches beim längeren Stehen an der Luft sich oberflächlich schwach grün färbt; verliert bei 100° C. sein Krystallwasser nicht. Es löst sich

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 53, S. 187 ff.

leicht im Wasser zu einer schwach braun gefärbten Flüssigkeit, und setzt sich daraus bei einiger Concentration nach Zusatz von absolutem Alkohol in kleinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln wieder aus. Die wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer; mit Salzsäure versetzt und erwärmt, setzt sie beim Erkalten Gallussäure in Krystallen ab.

Gallussaures Natron: $NaO . C_{14}H_5O_9 + 6HO$. Trägt man weingeistige Natronlauge in eine alkoholische Lösung von Gallussäure unter Berücksichtigung der beim Kalisalze angegebenen Umstände, so erhält man nicht ein diesem entsprechendes saures, sondern das neutrale Salz als weisses körniges krystallinisches Pulver. Es ist luftbeständig, verliert aber bei 100° C. leicht sein Krystallwasser, löst sich in Wasser sehr leicht zu einer schwach braun gefärbten Flüssigkeit, welche an der Luft eine grünliche Farbe annimmt. Es krystallisirt aus der warm bereiteten, sehr concentrirten wässerigen Lösung nach dem Erkalten, oder aus der verdünnten Lösung auf Zusatz von etwas Alkohol in kleinen nadelförmigen Blättchen von goldgelber Farbe. Die Gegenwart der geringsten Menge Eisen ertheilt ihnen eine grünliche Färbung.

Gallussaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{14}H_5O_9 + 2HO$, entsteht, wenn man in eine concentrirte absolut-alkoholische Lösung der Gallussäure trocknes Ammoniakgas bis nahe zur Sättigung leitet, es scheidet sich dabei als leichtes weisses krystallinisches Pulver in reichlicher Menge aus. Mit Alkohol gut ausgewaschen, und dann in der möglichst geringen Menge heissen Wassers gelöst, krystallisirt es beim Erkalten in kleinen feinen, schwach bräunlich gefärbten Nadeln. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, scheidet beim Erwärmen mit Salzsäure Gallussäure ab.

Gallussaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_5O_9 + 3HO$. Man trägt frisch gefällten kohlensauren Baryt so lange in eine siedende concentrirte wässerige Lösung der Gallussäure, als noch schwaches Aufbrausen erfolgt. Der grösste Theil des gebildeten gallussauren Baryts geht in Lösung, ein anderer Theil bleibt mit dem unzerlegten kohlensauren Baryt gemengt zurück. Durch Verdünnen mit Wasser und nochmaliges Aufkochen geht auch dieser Theil in Lösung. Die davon abfiltrirte, schwach gelblich gefärbte Salzlösung wird unter schwachem Sieden rasch eingedampft. Die während des Einkochens von der Oberfläche der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit zu Boden sinkenden Krystallkrusten werden zuletzt auf einem Filter mit Alkohol einige Male gewaschen und rasch getrocknet. Das Salz ist nach dem Trocknen oberflächlich sehr schwach bräunlich gefärbt. Es hält sein Krystallwasser bei 100° C. zurück. Einmal getrocknet, erfordert es zur Lösung eine weit grössere Menge Wasser als vorher.

Beim Vermischen einer Auflösung von Chlorbaryum mit Gallussäure und überschüssigem Ammoniak, wie auch beim Eintragen von Barytwasser in Gallussäurelösung, bilden sich weisse Niederschläge, wahr-

scheinlich von baryum-gallussaurem Baryt, die sich an der Luft sehr rasch verändern.

Gallussaurer Strontian: $SrO . C_{14}H_5O_9 + 4HO$, wird wie die vorige Verbindung mittelst kohlensaurer Strontianerde dargestellt. Es ist löslicher in Wasser als jene, und scheidet sich daher beim Einkochen der Lösung erst viel später aus. Das Salz bildet kleine weisse Nadeln, hält sich im trockenen Zustande an der Luft unverändert, verliert bei 100° C. kein Krystallwasser, röthet Lackmus, ist in Alkohol unlöslich, und erfordert auch von Wasser nach dem Trockenen eine grössere Menge zur Lösung als vorher.

Gallussaurer Kalk: $CaO . C_{14}H_5O_9 + 3HO$. Seine Darstellung ist die nämliche, wie die der beiden vorigen Salze. Er setzt sich beim Einkochen der Lösung in dünnen, aus kleinen Nadeln bestehenden Salzkrusten ab, wird aus dieser Lösung durch Alkohol in weissen Flocken gefällt, die an der Luft blaugrün werden. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 100° C. nicht an Gewicht, werden aber darnach schwerer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer.

Gallussaure Magnesia ist noch nicht dargestellt. Durch Eintragen von frisch gefällter kohlensaurer Magnesia in eine siedende Lösung der Gallussäure, so lange noch ein Aufbrausen erfolgt, erhält man einen weissen, wenig krystallinischen Niederschlag, welcher, nachdem man die überschüssige kohlensaure Magnesia daraus durch Behandeln mit heisser Gallussäurelösung entfernt hat, nach dem Auspressen und Trocknen gelbweiss erscheint, und entweder ein Gemenge oder eine Verbindung ist von der Magnesiaverbindung der Magnesium- und Dimagnesium-Gallussäure. Das so erhaltene, von Büchner analysirte Salz war annähernd nach der Formel: $MgO . C_{14}(H_3,Mg_2)O_9 + 2(MgO . C_{14}(H_4,Mg)O_9) + 14HO$ zusammengesetzt.

Magnesium-gallussaure Magnesia: $MgO.C_{14}(H_4,Mg)O_9+4HO$, scheidet sich als weisser breiartiger Niederschlag ab, wenn man concentrirte Lösungen von essigsaurer Magnesia und Gallussäure langsam zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird um so reichlicher, je grösser der Ueberschuss von Gallussäure ist. Während des Kochens entweicht Essigsäure. Mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet, stellt er ein weisses leichtes Pulver dar, aus welchem Salzsäure beim Erwärmen Gallussäure ausscheidet.

Dimagnesium-gallussaure Magnesia: $MgO.C_{14}(H_3,Mg_2)O_9+6HO$, hat Büchner durch Eintragen von mit Wasser angerührter Magnesia in kochende Gallussäurelösung, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer reagirte, als unlösliche Verbindung erhalten, welche durch Alkohol von beigemengter Gallussäure befreit, nach dem Trocknen ein schwach gelbliches Pulver bildet. — Wenn man auf gleiche Weise ver-

fährt, aber nur so viel Magnesia anwendet, dass die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt, so entsteht ein ähnliches Salz von der Zusammensetzung:



$$2\left(MgO \cdot C_{14}(H_3, Mg_2)O_9\right) + MgO \cdot C_{14}(H_4, Mg)O_9 + 16\,HO.$$

Gallussaures Manganoxydul ist ebenfalls noch nicht bekannt. Vermischt man concentrirte Lösungen von essigsaurem Manganoxydul und Gallussäure, so schlägt sich beim Erwärmen ein schneeweisses, schweres, körnig-krystallinisches Salz nieder, welches beim Auswaschen mit Wasser eine bräunliche Farbe annimmt. Das bei 100° C. getrocknete, immer braun gefärbte Salz hat stets eine constante Zusammensetzung, und lässt sich als eine Verbindung von 2 Atomen mangan-gallussaurem Manganoxydul mit 1 Atom dimangan-gallussaurem Manganoxydul betrachten:



$$2\left(MnO \cdot C_{14}(H_4, Mn)O_9\right) + MnO \cdot C_{14}(H_3, Mn_2)O_9 + 11\,HO.$$

Die braune Farbe rührt von etwas Manganoxydsalz her.

Gallussaures Zinkoxyd ist noch unbekannt. Trägt man gelöste Gallussäure in eine Lösung von essigsaurem Zinkoxyd so lange ein, bis eine von dem sofort entstandenen Niederschlage abfiltrirte Probe nicht mehr durch Gallussäure gefällt wird, und lässt dann das Ganze einige Zeit stehen, so nimmt der anfangs ausgeschiedene weisse voluminöse Niederschlag eine krystallinische Beschaffenheit an. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. erscheint das Salz schwach grau gefärbt. Diese Verbindung kann betrachtet werden als Trizink-gallussaures Zinkoxyd: $ZnO \cdot C_{14}(H_2, Zn_3)O_9 + 2\,HO$.

Gallussaures Kobaltoxydul ist noch nicht dargestellt.

Kobalt-gallussaures Kobaltoxydul: $CoO.C_{14}(H_4,Co)O_9 + 6HO$, entsteht durch Kochen von essigsaurem Kobaltoxydul mit überschüssiger Gallussäure. Wenn die Flüssigkeit durch Eindampfen im Wasserbade eine gewisse Concentration erlangt hat, so scheidet sich jene Verbindung als carmoisinrothes Pulver in Form eines dünnen Breies ab, dessen Bildung in dem Maasse zunimmt, als die Flüssigkeit concentrirter wird, und Essigsäure daraus abdunstet. Ein bedeutender Ueberschuss von Gallussäure beschleunigt dieselbe. — Während des Trocknens bei 100° C. wird die helle Farbe der Verbindung immer dunkler, und dabei findet fortwährend eine Gewichtsabnahme statt. — Beim Trocknen über Schwefelsäure wird das Gewicht leicht constant.

Gallussaures Nickeloxydul ist noch nicht bekannt. Vermischt man eine Lösung von essigsaurem Nickeloxydul mit Gallussäure im Ueberschusse, so scheidet sich beim Kochen ein luftbeständiges hellgrünes Pulver ab, welches wahrscheinlich nickel-gallussaures Nickeloxydul ist und vielleicht eine der eben beschriebenen Kobaltverbindung analoge Zusammensetzung hat. — Trägt man frisch gefälltes Nickeloxydul in eine siedende Auflösung der Gallussäure mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit noch stark sauer bleibt, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen sich an der Luft unverändert erhält, und dann ein dunkel-

grünes, fettig anzufühlendes schweres Pulver darstellt. Sie ist nach der Formel: $2(NiO . C_{14}(H_3, Ni_2) O_9) + NiO . C_{14}(H_4, Ni) O_9 + 16 HO$, und demnach dem letzt beschriebenen Magnesiasalz analog zusammengesetzt.

Gallussaures Bleioxyd ist noch nicht bekannt. Fügt man essigsaures Bleioxyd zu einer wässerigen warmen Lösung von überschüssiger Gallussäure, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich unter der Flüssigkeit allmälig in ein graues glänzendes krystallinisches Pulver verwandelt (Liebig, Büchner). Dieses Salz ist blei-gallussaures Bleioxyd: $PbO . C_{14}(H_4, Pb) O_9 + HO$. Es verliert sein Krystallwasser zwischen 100° und 160° C., löst sich im frisch gefällten Zustande in starker Essigsäure auf, verglimmt bei Berührung mit brennenden Körpern wie Zunder.

Triblei-gallussaures Bleioxyd: $PbO . C_{14}(H_2, Pb_3) O_9 + HO$, welche Verbindung auch als basisches diblei-gallussaures Bleioxyd: $PbO . C_{14}(H_3, Pb_2) O_9 + PbO$, betrachtet werden kann, fällt als flockiger weisser Niederschlag zu Boden, welcher beim Kochen gelb und krystallinisch wird, wenn man wässerige Gallussäure in überschüssige kochende Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd giesst (Liebig, Büchner, Strecker).

Gallussaures Zinnoxydul ist unbekannt. Neutralisirt man Zinnchlorürlösung durch Eintröpfeln von Ammoniak bis zu dem Grade, dass ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, und trägt dann Gallussäurelösung ein, so dass Zinnchlorür im Ueberschusse bleibt, so entsteht ein feiner krystallinischer ganz weisser Niedersehlag, der sich beim Hinzugiessen von mehr Gallussäure in der dadurch in Freiheit gesetzten Salzsäure partiell wieder auflöst. Getrocknet stellt er ein leichtes weisses Pulver dar von der Zusammensetzung: $C_{14}H_4Sn_4O_{12}$. Diese Verbindung lässt sich als trizinn-gallussaures Zinnoxydul: $SnO . C_{14}(H_2, Sn_3) O_9 + 2 HO$, betrachten. Sie verliert bei 100° C. nicht an Gewicht.

Die Gallussäure erzeugt in Eisenoxyd-Oxydullösungen einen tiefschwarzblauen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine weisse, beim Trocknen gelblich werdende Fällung, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd eine anfangs rothe, nach dem Trocknen rostfarbene, in Wasser unlösliche Verbindung; mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Wie leicht die Gallussäure in ihrem Radical Substitutionen des Wasserstoffs gestattet, erhellt besonders deutlich aus ihrem Verhalten gegen die Chloride verschiedener Säureradicale. Hierüber hat Nachbaur [1]) folgende Beobachtungen gemacht.

Uebergiesst man Gallussäure in einem Kolben mit so viel Acetoxylchlorid, dass das Gemenge einen dicken Brei bildet, und erwärmt man

---

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 72, S. 431.

den mit dem unteren Ende des Kühlapparates verbundenen Kolben im Wasserbade, so beginnt die Masse noch unter der Siedetemperatur des Wassers zu schäumen, und Salzsäure in reichlicher Menge auszugeben. Allmälig wird sie dünnflüssiger und die Salzsäurecntwickelung lässt nach. Man digerirt dann noch so lange, bis keine Krystalle von Gallussäure mehr wahrzunehmen sind, und sich eine homogene Lösung gebildet hat. Diese gelbe ölartige Flüssigkeit wird nun in eine Schaale ausgegossen und auf dem Wasserbade das überschüssige Acetoxylchlorid verjagt. Mit dem Entweichen desselben wird die Masse dickflüssiger, und wenn kein Geruch nach Essigsäure mehr wahrzunehmen ist, so hat sich eine feste krystallinische Masse gebildet. Dieselbe wird in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten trübt sich meist die Lösung von ausgeschiedenen mikroskopischen Krystallen, welche sich schnell zu grösseren Nadeln vereinigen. Diese Substanz ist

vierfach-acetoxylirte Gallussäure: $C_{30}H_{15}O_{19} =$
$HO . C_{14} [H,(C_4H_3O_2)_4] O_9 + HO$. Die zwischen Fliesspapier abgepressten und im Vacuum getrockneten glänzenden, farblosen, zerreiblichen Nadeln sind in Alkohol und Aether leicht löslich, schwierig in heissem, kaum löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer und erzeugt in Eisenchlorid eine ledergelbe Fällung, die darüberstehende Flüssigkeit ist grün. Erst nach Neutralisation mit Ammoniak erhält man die Tintereaction.

Die Krystalle verwittern an der Luft; sie schmelzen bei etwa 170°C. und geben dann einen starken Geruch nach Essigsäure aus. Durch trockene Destillation erhält man daraus keine acetoxylirte Pyrogallussäure.

Es ist nicht gelungen, Salze der vierfach-acetoxylirten Gallussäure darzustellen. Bei allen Versuchen, sie an Basen zu binden, spaltete sie sich, unter Aufnahme der Elemente von Wasser, in Essigsäure und Gallussäure. — Wenn man 4 Thle. Harnstoff mit 1 Thl. vierfach-acetoxylirter Gallussäure in warmem Wasser löst, so scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung beider in farblosen Nadeln aus, welche nach der Formel: $C_2H_4N_2O_2 . C_{14} [H, (C_4H_3O_2)_4] O_9$ zusammengesetzt ist. Sie ist in Wasser leichter löslich als die Säure; diese wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure krystallinisch wieder ausgeschieden.

Dreifach-acetoxylirte Gallussäure: $HO.C_{14}[H_2,(C_4H_3O_2)_3]O_9$, hat Nachbaur durch Einwirkung von einer geringeren Menge Acetoxylchlorid auf Gallussäure nach dem obigen Verfahren erhalten. Sie ist in Wasser viel löslicher als jene, und setzt sich daraus in körnigen Krystallen ab. Beim Vermischen dieser Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällt zuerst eine geringe Menge einer flockigen Substanz nieder. Die davon sofort abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach kurzer Zeit einen sich allmälig vermehrenden pulvrigen Niederschlag ab, der einen Stich ins Gelbe hat, und

nach der Formel: $Pb, O . C_{14} [H, Pb, (C_4 H_3 O_2)_3] O_9 + 2 HO$, oder $PbO . C_{14} [H_3, (C_4 H_3 O_2)_2] O_9 + PbO . C_4 H_3 O_3$ zusammengesetzt ist.

Zweifach-butyroxylirte Gallussäure: $HO.C_{14}[H_3,(C_8 H_7 O_2)_2]O_9$. bildet sich aus Buttersäurechlorid und Gallussäure unter denselben Umständen, wie die vorigen Verbindungen. Beim Verdampfen des überschüssigen Chlorids erstarrt nicht die ganze Masse gleichförmig, sondern es bildet sich zuerst auf der Oberfläche eine Haut, von der aus das Ganze allmälig fest wird. Nach dem Erkalten hat man einen harten krystallinischen Kuchen. Nach dem Auflösen in heissem Weingeist und späterem Zusatz von so viel Wasser, dass die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, scheidet sich die Verbindung in farblosen kleinen Prismen ab von schwachem Buttersäuregeruch. Aus starkem Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in stärkeren drusenförmig verwachsenen Prismen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Eisenchlorid erzeugt damit eine intensiv grüne Färbung.

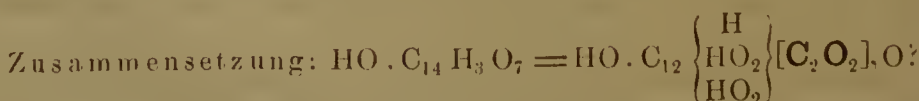
Auf ähnliche Weise kann man auch eine Benzoxylgallussäure darstellen. Dieselbe ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Bei freiwilliger Verdunstung dieser Lösung erhält man krümlige Ausscheidungen, die sich schwer von den letzten Spuren von Alkohol befreien lassen.

Anhang.

Es sollen hier noch einige Verbindungen beschrieben werden, welche zu der Gallussäure in naher verwandtschaftlicher Beziehung stehen, und die aus ihr durch verschiedene chemische Zersetzungen hervorgehen. Diese sind die Rothgallussäure, Pyrogallussäure und Metagallussäure.

Rothgallussäure.

Auch Rufigallussäure und Parellagsäure genannt, ist das Product der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Gallussäure [1]).



Zusammensetzung: $HO . C_{14} H_3 O_7 = HO . C_{12} \left\{\begin{matrix} H \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} [C_2 O_2], O$?

Sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Gallussäure durch den Mindergehalt der Elemente von zwei Atomen Wasser, welche letzterer durch die Schwefelsäure als Wasser entzogen sind. Die Rothgallussäure steht demnach zu der Gallussäure in einem ähnlichen Ver-

---

1) Robiquet, Annalen der Chemie Bd. 19, S. 204.

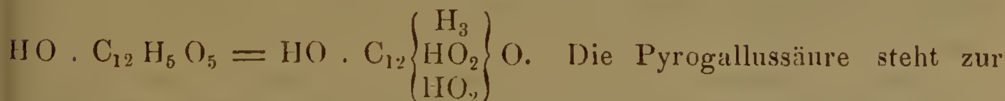
hältnisse wie die Acrylsäure: $HO . C_6 H_3 O_3$ zur Milchsäure: $HO . C_6 H_5 O_5$, oder wie die Aconitsäure: $3 HO . C_{12} H_3 O_9$ zur Citronsäure: $3 HO . C_{12} H_5 O_{11}$. In allen diesen Fällen wird die Sättigungscapacität der Säuren durch den Austritt von zwei Atomen Wasserstoff und Sauerstoff nicht geändert.

Wird Gallussäure mit der fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure übergossen, so löst sie sich auf, und es entsteht eine dickliche Flüssigkeit, welche bei gelindem Erhitzen ihre Consistenz verliert und sich erst gelblich, dann carmoisinroth färbt. Wenn ihre Temperatur auf 140° C. gestiegen ist, so wird sie wieder zähe und fängt an, schweflige Säure auszugeben. Man lässt sie dann erkalten und tropfenweise in kaltes Wasser fliessen, wobei sich ein rothbrauner, theils leichter flockiger, theils schwerer körnig-krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge bildet. Sie werden durch Schlämmen von einander getrennt, dann die körnig-krystallinische Substanz, die Rothgallussäure, auf ein Filter gebracht und gut ausgewaschen. Ihre Menge beträgt 60 bis 70 Proc. der angewandten Gallussäure.

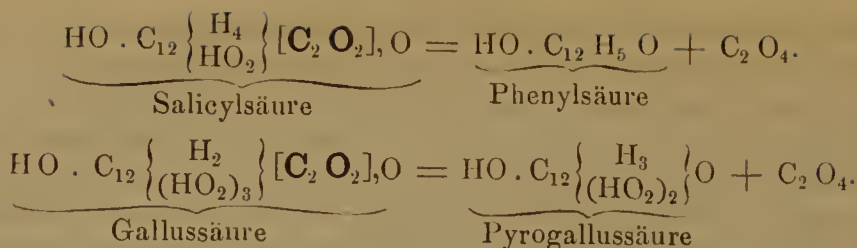
Man erhält die Rothgallussäure so in kermesbraunen krystallinischen Körnern mit 2 Atomen Krystallwasser, welche sie beim Erhitzen auf 120° C. verliert. Beim stärkeren Erhitzen an der Luft wird sie unter Verkohlung grösstentheils zerstört, ein kleiner Theil, welcher dabei der Zersetzung entgeht, bedeckt die kohlige Masse in schön zinnoberrothen, zarten prismatischen Krystallen. Sie ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in Kalilauge mit rother Farbe, welche Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure rothe Krystalle absetzt. — Mit Eisenvitriol oder mit Alaun gebeizte Zeuge färben sich beim Kochen mit der Rothgallussäure roth, jedoch weniger lebhaft als durch Krapp. Weiter ist diese interessante Verbindung zur Zeit nicht untersucht.

Pyrogallussäure.

Auch Brenzgallussäure genannt. — Zusammensetzung:



$$HO . C_{12} H_5 O_5 = HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} O.$$ Die Pyrogallussäure steht zur Gallussäure in der nämlichen Beziehung wie das Phenyloxydhydrat zur Salicylsäure. Sie unterscheidet sich nämlich von der Zusammensetzung der Gallussäure durch den Mindergehalt von einem Atom Kohlensäure: $C_2 O_4$, und entsteht aus derselben auch unter den nämlichen Verhältnissen, wie das Phenyloxydhydrat aus der Salicylsäure.



$$\underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Salicylsäure}} = \underbrace{HO \cdot C_{12}H_5O}_{\text{Phenylsäure}} + C_2O_4.$$

$$\underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(HO_2)_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(HO_2)_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Pyrogallussäure}}O + C_2O_4.$$

Nachdem wir die Gallussäure als Dioxysalicylsäure aufgefasst haben, gilt selbstverständlich die Pyrogallussäure, wie auch obige Formel ausdrückt, als Dioxyphenylsäure. Das zwischen der Phenylsäure und Pyrogallussäure liegende intermediäre Glied: $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}O$, ist die Bd. I, S. 147 beschriebene Oxyphensäure.

Die Pyrogallussäure ist eine feste sublimirbare, schön krystallisirende Verbindung. Sie sublimirt in schneeweissen, stark glänzenden Blättchen, ist ziemlich löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich noch in Wasser, von welchem sie bei 13° C. $2^1/_2$ Theile erfordert. Diese Lösung schmeckt bitter, dem Salicin ähnlich, sie reagirt nicht sauer, wenn die Säure ganz weiss war. Bei Abschluss der Luft krystallisirt sie aus den Lösungen unverändert aus; bei Zutritt der Luft verdunstet, färbt sie sich rasch braun, und setzt zuletzt eine braune amorphe Substanz ab. Sie schmilzt bei 115° C., und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahligkrystallinischen, schwach röthlich gefärbten Masse. Bei 210° C. sublimirt sie in weissen zum Husten reizenden Dämpfen, unter partieller Zersetzung in Wasser und Metagallussäure. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth, durch Eisenvitriol tiefblau gefärbt. Die kleinste Menge Pyrogallussäure lässt sich besonders leicht durch ihr Verhalten gegen Kalkmilch erkennen. Tröpfelt man nämlich ihre wässerige Lösung in überschüssige Kalkmilch, so entsteht eine schöne rothe Färbung, die schnell dunkelbraun wird. — Mit Aetzbaryt zusammengebracht, färbt sie sich dunkelbraun und dann schwarz.

Die einfachste und zugleich die ergiebigste und vortheilhafteste Darstellung der Pyrogallussäure geschieht durch trockene Destillation der reinen Gallussäure, wobei man nach Liebig[1]) auf folgende Weise verfährt.

Die Gallussäure wird scharf getrocknet, dann mit dem doppelten Gewichte gröblich gepulvertem Bimstein gemengt, und dies Gemenge in eine tubulirte Retorte gebracht, die davon nicht über $^1/_4$ ihres Rauminhalts erfüllt sein darf. Der Bauch der Retorte wird in ein Sandbad so tief gesenkt, dass sie beinahe bis zum Tubulus mit Sand bedeckt ist.

Wollte man die Retorte so ohne Weiteres erhitzen, so würde auch bei noch so vorsichtiger Destillation ein grosser Verlust dadurch entstehen, dass die Pyrogallussäure fast bei derselben Temperatur, bei wel-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 101, S. 47.

cher sie aus der Gallussäure gebildet wird, eine weitere Zersetzung erleidet: in Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure, was besonders dann eintritt, wenn die Dämpfe der gebildeten Pyrogallussäure sich im oberen Theile des Retortenbauches condensiren, und wenn die später dort schmelzende Säure in die heisse Retorte wieder zurückfliesst. Um dies zu vermeiden, und um die Pyrogallussäure in dem Maasse, als sie sich bildet, aus dem heissen Destillationsgefäss fortzuführen, genügt es nicht, den Retortenbauch möglichst tief in das Sandbad einzutauchen; man verhindert dies aber in bedeutendem Grade nach Liebig durch Destillation im Kohlensäurestrom. Zu diesem Zwecke setzt man in dem Tubulus der Retorte mittelst einer Kautschukröhre eine Glasröhre ein, welche tief in den Bauch hinabreicht und mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparat in Verbindung steht, aus dem man die Kohlensäure nach Belieben mehr oder weniger rasch ausströmen lassen kann. Man muss den Gasstrom nach der Temperatur regeln; sobald man sieht, dass sich im oberen Theile der Retorte Tropfen von geschmolzener Pyrogallussäure absetzen, muss das Feuer verstärkt und der Gasstrom beschleunigt werden. Der Hals der Retorte muss ziemlich weit sein, und etwa 8 Zoll über den Rand des Sandbades vorspringen. Er wird in eine passende Vorlage lose eingesteckt, so dass diese leicht abgenommen werden kann. Wenn die Zersetzung im Gange ist, füllt sich der Hals der Retorte sehr rasch mit langen breiten und platten glänzend weissen Nadeln, die man mit dem Barte einer Feder hinwegnimmt. Erreicht der Hals der Retorte die Schmelzhitze der Pyrogallussäure, so fliesst sie zusammen, und erstarrt weiter abwärts zu einer festen Kruste, die man mit einem silbernen Spatel ablöst und herausnimmt. Die geschmolzene Säure ist immer röthlich gefärbt. Man erhält nach diesem Verfahren gegen 32 Procent Pyrogallussäure. Man würde davon 74 Procent gewinnen müssen, wenn die Gallussäure sich hierbei grade auf in Pyrogallussäure und Kohlensäure zerlegte: $HO \cdot C_{14}H_5O_9 = HO \cdot C_{12}H_5O_5 + C_2O_4$. Allein selbst bei jener Vorrichtung des Destillationsapparats erfährt etwa die Hälfte der gebildeten Pyrogallussäure schon im Entstehungsmomente sogleich eine weitere secundäre Zersetzung in die sogenannte Metagallussäure: $HO \cdot C_{12}H_3O_3$, und Wasser, welches letztere mit überdestillirt, während jene in der Retorte zurückbleibt. Immerhin gewährt, wie schon bemerkt, diese Methode die ergiebigste Ausbeute.

Man kann die Pyrogallussäure auch unmittelbar aus der Gerbsäure erhalten, indem man wässerigen Galläpfelextract zur Trockne bringt, und dann in einem flachen eisernen, mit Papier bedeckten Gefässe, wie man zur Sublimation der Benzoësäure aus Benzoëharz anwendet, 10 bis 12 Stunden lang auf 180° bis 185° C. erhitzt, wobei man etwa 10 Procent vom Gewicht des trocknen Extracts an mehr oder weniger reiner Pyrogallussäure gewinnt (Stenhouse[1]), oder indem man gradezu zerstossene chi-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 1.

nesische Galläpfel aus kleinen Retorten destillirt (Liebig). Im letzteren Falle erhält man eine concentrirte wässerige Lösung der Pyrogallussäure, welche beim Abdampfen auf dem Wasserbade die Säure, etwa 15 Procent vom Gewicht der angewandten Galläpfel, als braune krystallinische Substanz zurücklässt.

Die Pyrogallussäure findet gegenwärtig Anwendung in der Photographie zur Fixirung der Lichtbilder, und hat in dieser Beziehung die Gallussäure fast ganz verdrängt. Ausserdem machen wir von ihr, resp. ihrem Kalisalze, Gebrauch in der Eudiometrie zur Absorption und Bestimmung des freien Sauerstoffs in Gasgemengen.

Verwandlungen der Pyrogallussäure. Die Pyrogallussäure ist eine ausserordentlich leicht veränderliche Verbindung, namentlich unterliegt sie und besonders in alkalischen Flüssigkeiten, den zersetzenden Einflüssen der verschiedenen Oxydationsmittel. Es ist schon zuvor bemerkt, dass die wässerige Säurelösung an der Luft, besonders beim Erhitzen, sich bräunt und zuletzt eine braune amorphe Materie absetzt. Dies geschieht in Folge der Aufnahme von Sauerstoff, doch sind die entstehenden Oxydationsproducte noch wenig untersucht.

Sie reducirt die edlen Metalle aus ihren Auflösungen leicht und vollständig, ebenso das Kupferoxyd aus seinen alkalischen Lösungen zu Kupferoxydul, und Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulverbindungen.

Die Lösungen der Pyrogallussäure in den wässerigen Alkalien absorbiren eine reichliche Menge Sauerstoff aus der Luft, und färben sich damit, zunächst an der Oberfläche und alsbald durch die ganze Flüssigkeit intensiv braunschwarz. Ihr Verhalten gegen Kalkmilch und Aetzbaryt ist schon oben besprochen.

Chlorgas färbt die Pyrogallussäure schwarz, und erzeugt damit, unter Bildung von Salzsäuregas, schwer zu trennende, amorphe chlorhaltige Producte.

Brom[1], auf trockne Pyrogallussäure gegossen, bewirkt eine sehr lebhafte Reaction unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Nach dem Verjagen des überschüssigen Broms hinterbleibt eine schwarze gelbliche Masse, von der Zusammensetzung: $C_{12}\,H_3\,Br_3\,O_6$, welche in kaltem Wasser fast unlöslich ist, und von kochendem Wasser nur theilweise gelöst wird, während ein anderer Theil sich zerlegt. Von Alkohol und Aether wird sie mit brauner Farbe gelöst. Die alkoholische Lösung besitzt eine deutlich saure Reaction, und giebt bei freiwilliger Verdunstung grosse, schöne, hellbraun gefärbte Krystalle (schiefe rhombische Prismen). Dieselben sind dreifach gebromte Pyrogallussäure plus 2 Atome Wasser $= HO . C_{12} (H_2 Br_3) O_5 + 2 HO$. Diese Bromverbindung erfährt durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure keine Veränderung, concentrirte Salpetersäure aber wirkt lebhaft darauf ein, unter Ausgabe von salpetrig-

---

[1]) Rösing, Journal für praktische Chemie, Bd. 71, S. 326.

sauren Dämpfen. Die Alkalien färben ihre Lösung intensiv roth, welche Farbe an der Luft in Braun übergeht. — Eisenvitriol erzeugt damit eine tiefblaue Farbe, die sich längere Zeit an der Luft erhält, schliesslich aber auch in Schwarz übergeht, während dem sich eine zähe, in Alkohol lösliche, Krystallblätter einschliessende Substanz absetzt. — Jod ist ohne Einwirkung auf Pyrogallussäure.

Salpetersäure oxydirt sie leicht zu Oxalsäure. — Concentrirte Schwefelsäure färbt die Pyrogallussäure erst gelb und löst sie nach und nach auf. Die Lösung wird beim Erhitzen schwarz.

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge verwandelt sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure.

Beim raschen Erhitzen auf 250° C. zerfällt sie gradeauf in Metagallussäure: $HO . C_{12} H_3 O_3$, und Wasser.

Acetoxylchlorid[1]) wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Pyrogallussäure ein. Man erhält nach kurzer Zeit eine vollständige Lösung, die nach dem Verdunsten des überschüssigen Chlorids krystallinisch erstarrt. Dieses Product, muthmaasslich zweifach acetoxylirte Pyrogallussäure: $HO . C_{12} H_3 (C_4 H_3 O_2)_2 O_5$, ist in Wasser fast unlöslich. Damit abgewaschen und in heissem Alkohol gelöst, scheidet es sich beim Verdünnen mit Wasser in kleinen Kryställchen ab. Diese Verbindung giebt mit Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen keine Reaction mehr, verhält sich aber gegen die Alkalien, wie die Pyrogallussäure. Sie schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Sie lässt sich in einer Glasröhre ohne Rückstand sublimiren.

Benzoxylchlorid wirkt weniger heftig ein. Das Product, zweifach benzoxylirte Pyrogallussäure: $HO . C_{12} H_3 (C_{14} H_5 O_2)_2 O_5$, ist eine bräunliche, harzige, klebende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Verbindung hat nicht krystallisirt erhalten werden können.

Die Pyrogallussäure färbt die Haut und Haare braun.

Pyrogallussaure Salze. Die Pyrogallussäure ist eine sehr schwache Säure und kaum mit stärker sauren Eigenschaften begabt, als die primäre Verbindung, die Phenylsäure. Nimmt man ihre grosse Veränderlichkeit hinzu, so ist es erklärlich, dass ihre Verbindungen noch wenig gut gekannt sind. Sie treibt zwar aus den kohlensauren Alkalien, nicht aber aus den kohlensauren Salzen der Erden und schweren Metalloxyde die Kohlensäure aus. Mit einzelnen wenigen Oxyden der schweren Metalle bildet sie luftbeständige, unlösliche Verbindungen.

Das Kalisalz soll nach Pelouze durch Verdunsten der frisch bereiteten Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure in rhombischen Tafeln erhalten werden. Eben so das Natronsalz.

Wird die in wenig Wasser gelöste Säure mit festem kohlensaurem

[1]) Nachbaur, Annalen der Chemie, Bd. 107, S. 244.

Ammoniak versetzt, und im Vacuum über Schwefelsäure von Wasser und überschüssigem kohlensaurem Ammoniak befreit, so hinterbleibt ein gelbes oder graues Salz, welches an der Luft braun oder grün wird (Berzelius). Nach Stenhouse[1]) verliert die mit Ammoniak übersättigte Säure im Vacuum sämmtliches Ammoniak.

Frisch gefällte Thonerde löst sich in wässeriger Pyrogallussäure. Die Lösung schmeckt sehr herbe, röthet Lackmus stärker als die Pyrogallussäure allein, trübt sich beim Erhitzen, wird aber beim Erkalten wieder klar, fällt reichlich Leimlösung und hinterlässt beim Verdunsten ein krystallisirtes Salz. Von allen bis jetzt bekannten Salzen ist:

Das pyrogallussaure Antimonoxyd: $(Sb_2O_2)O.C_{12}H_5O_5$, das beständigste und ist leicht stets von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Es entsteht durch Eintragen einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung der Pyrogallussäure in kochende Brechweinsteinlösung, und scheidet sich dann alsbald in schönen, weissen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Man giesst die Flüssigkeit ab, ehe sie erkaltet, und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit kochendem Wasser. Das Salz hat, bei 100° C. getrocknet, obige Zusammensetzung. Es ist in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber leicht in schwacher Salzsäure. Die bei 100° C. getrockneten Krystalle zerfallen beim Reiben zwischen den Fingern zu Pulver, welches sich wie Talk anfühlt. Sie vertragen eine Temperatur von 130° C., ohne sich zu verändern.

Pyrogallussaures Bleioxyd. Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt. Versetzt man essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung von Pyrogallussäure, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher beim Kochen zusammenfällt und körnig wird. Da er im feuchten Zustande an der Luft braun wird, so muss man ihn schnell abpressen und im luftleeren Raum trocknen. Dieses Salz ist entweder basisch-pyrogallussaures Bleioxyd: $PbO.C_{12}H_5O_5 + PbO.HO$, oder blei-pyrogallussaures Bleioxyd: $PbO.C_{12}(H_4, Pb)O_5 + 2HO$.

Fügt man die wässerige Lösung der Pyrogallussäure zu einer kalten Lösung von überschüssigem essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein anderes Salz[2]) als weisser flockiger Niederschlag, welcher rasch mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum getrocknet, eine der Formel: $2(PbO.C_{12}H_5O_5) + PbO.2HO$, entsprechende Zusammensetzung hat und für ein basisches Salz gehalten ist. Seine procentische Zusammensetzung passt aber eben so gut auf die Formel: $PbO.C_{12}H_5O_5 + PbO.C_4H_3O_3$. Der Umstand, dass bei seiner Darstellung essigsaures Bleioxyd in Ueberschuss vorhanden sein muss, unterstützt die Annahme, dass es ein Doppelsalz von 1 Atom neutralem pyrogallussaurem und 1 Atom essigsaurem Bleioxyd ist.

---

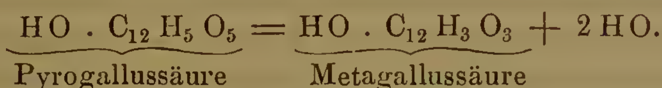
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 45, S. 5.

[2]) Stenhouse, daselbst, S. 4.

Ein basisches Bleisalz mit 6 Atomen Bleioxyd entsteht durch Behandeln der erst beschriebenen Verbindung mit warmem concentrirten Ammoniak.

Metagallussäure.

Sie führt auch die Namen Melangallussäure und Gallhuminsäure, die sämmtlich schlecht gewählt sind, da die Säure zu der Gallussäure nur in entfernter Beziehung steht, und nicht wie diese 14, sondern nur 12 Atome Kohlenstoff enthält. Sie hat die Zusammensetzung: $HO . C_{12}H_3O_3$, und unterscheidet sich also von der Pyrogallussäure durch den Mindergehalt der Elemente von zwei Atomen Wasser. Sie entsteht aus dieser beim Erhitzen auf 250° C., unter gleichzeitiger Bildung von Wasser:



$$\underbrace{HO . C_{12}H_5O_5}_{\text{Pyrogallussäure}} = \underbrace{HO . C_{12}H_3O_3}_{\text{Metagallussäure}} + 2\,HO.$$

Sie bleibt dabei in dem Destillationsgefässe als schwarze, stark glänzende, der Kohle ähnliche amorphe Masse zurück, ist geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich, aber leicht löslich in Kali- und Natronlauge oder Ammoniak, und wird aus diesen dunkelbraunen Salzlösungen durch Säuren in schwarzen Flocken gefällt. Beim Trocknen schrumpft sie stark zusammen, und gleicht dann der durch Destillation gewonnenen Substanz. Wie aus der Pyrogallussäure entsteht sie auch bei der trocknen Destillation der Gallussäure und selbst der Gallusgerbsäure.

Wird Eisenchlorid mit überschüssiger Gallussäure in concentrirter Lösung zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Mischung dunkelbraun, und erzeugt dann auf der Haut schwer abzuwaschende Flecken. Ammoniak fällt nachher schwarzes Eisenoxyd-Oxydul; während des Siedens entweicht Kohlensäure. Der Sauerstoff des reducirten Eisenoxyds oxydirt nämlich einen Theil des Kohlenstoffs der Gallussäure zu Kohlensäure, und verwandelt sie in eine Säure, welche aus der vom Eisenoxyd-Oxydul abfiltrirten alkoholischen dunkelbraunen Flüssigkeit durch Säuren gefällt wird. Mahla[1]) hält sie für identisch mit der Metagallussäure, doch zeigt sie in einzelnen Punkten ein von dieser verschiedenes Verhalten.

Die Metagallussäure wird beim Erhitzen über 260° C. unter Verkohlung zersetzt. — Sie ist mit viel stärker sauren Eigenschaften begabt als die Pyrogallussäure, neutralisirt die Alkalien vollständig, treibt aus den kohlensauren Alkalien, aber nicht aus kohlensaurem Baryt, die Kohlensäure aus.

Das Kalisalz erhält man durch Kochen von wässeriger Kalilauge mit überschüssiger gelatinöser Metagallussäure. Die Lösung reagirt neu-

---

[1]) Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1859, S. 295.

tral, und erzeugt mit den Lösungen der alkalischen Erden und schweren Metalloxyde meist schwarze Fällungen. Das so erhaltene Silbersalz ist nach der Formel: $Ag O . C_{12} H_3 O_3$, zusammengesetzt gefunden.

Tyrosin.

Der mit diesem Namen belegte Körper hat seit lange das Interesse der Chemiker wie der Physiologen in ungewöhnlichem Grade erregt, und es sind zahlreiche Versuche gemacht worden, die chemische Natur und besonders die rationelle Zusammensetzung desselben zu entziffern. Doch ist es bis auf den heutigen Tag nicht gelungen, experimentell festzustellen, welche seine näheren Bestandtheile und in welcher Weise dieselben mit einander verbunden sind. Indessen ist so viel wenigstens gewonnen, und namentlich die ausführlichen Versuche Städeler's lassen darüber kaum noch Zweifel, dass das Tyrosin zu den Salicylverbindungen gehört. Dabei unterstützt die Wahrnehmung, dass das Tyrosin seinem steten Begleiter, dem Leucin, welches wir Bd. I, S. 894 als Amidocapronsäure erkannt haben, so ausserordentlich ähnlich ist, in hohem Maasse die Vermuthung, dass beide eine analoge Zusammensetzung haben.

Von den mancherlei Vorstellungen, die man sich über die chemische Constitution des Tyrosins machen kann, glaube ich mit Rücksicht auf die eben berührten Verhältnisse derjenigen den Vorzug geben zu müssen, nach welcher das Tyrosin als Salicylsäure erscheint, in deren Radical ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Aethylamid: $\left.\begin{matrix}C_4 H_5 \\ H\end{matrix}\right\}N$, ersetzt ist. Demnach würde seine Zusammensetzung: $C_{18} H_{11} N O_6$, durch die Formel: $HO . C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4 \\ \left.\begin{matrix}C_4 H_5 \\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}O_5$ auszudrücken sein. Ohne dieser Hypothese einen übergrossen Werth beizulegen, da ihr noch die experimentelle Begründung fehlt, so mag sie in Ermangelung einer besseren vorerst nur dazu dienen, dem Tyrosin in unserem System einen bestimmten Platz anzuweisen. Der Möglichkeiten, die Zusammensetzung des Tyrosins in anderem ähnlichen Sinne zu interpretiren, bieten sich noch mehrere. So lässt sie sich ebensowohl als Methylamidkresotinsäure: $HO . C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6 \\ \left.\begin{matrix}C_2 H_3 \\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}O_5$, ferner als Amidophloretinsäure: $HO . C_{18}\left\{\begin{matrix}H_3 \\ H_2 N\end{matrix}\right\}O_5$ oder auch als Anilidmilchsäure: $HO . C_6\left\{\begin{matrix}H_4 \\ \left.\begin{matrix}C_{12} H_5 \\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}O_5$ betrachten, welche letztere Vorstellung besonders einer genauen Prüfung nicht unwerth ist.

Das Tyrosin krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, zarten,

langen, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln, die beim Trocknen sehr zusammenfallen, sich verfilzen und unansehnlich werden. Aus nicht zu concentrirter Ammoniaklösung schiesst es in haltbaren Büscheln von seideglänzenden Nadeln an. Aus warm übersättigter Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet es sich beim Erkalten in ziemlich dicken Prismen ab, welche häufig zu Krusten verwachsen. Diese Krystalle sind oblonge Prismen mit auf die schmalen Seiten aufgesetztem horizontalen Dome. Man findet sie häufig so abgebrochen, dass sie rechtwinklige Spaltungsflächen gegen die Hauptachse zu haben scheinen. Bei den nadelförmig ausgebildeten Tyrosinkrystallen tritt häufig auch die rechtwinklige Fläche als Endfläche auf (Städeler).

Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leichter löslich. Nach Städeler[1]) bedarf es 1900 Thle. Wasser von 16° C. und 150 Thle. siedendes Wasser zur Lösung. In Aether ist es unlöslich, in Alkohol nur äusserst wenig löslich. Ein Theil Tyrosin löst sich in 13500 Thln. kaltem 90procentigen Alkohol, und die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur nicht wesentlich zu. Sind dem Tyrosin extractartige Materien beigemengt, so wird dadurch seine Löslichkeit in Alkohol bedeutend vermehrt. — Es ist nicht, wie das Leucin, sublimirbar, sondern erleidet durch Erhitzen vollständige Zersetzung unter Verbreitung des Geruchs nach verbrannten Haaren.

Das Tyrosin verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen, und verhält sich in dieser Beziehung den Amidosäuren (Glycocoll, Leucin ff.) ganz gleich. Es wird desshalb leicht von den Alkalien und stärkeren Säuren aufgelöst. Aus ammoniakalischer Lösung krystallisirt es beim Verdunsten unverändert aus. Wie mit Ammoniak, scheint es sich auch mit Essigsäure nicht chemisch zu verbinden, wesshalb man diese Säure wählt, um es aus seinen Verbindungen mit Basen auszuscheiden. — Es wird aus seiner wässerigen Lösung weder durch neutrales essigsaures Bleioxyd, noch auch durch Bleiessig gefällt, welches Verhalten man unter Umständen benutzt, um es von verschiedenen extractartigen Materien zu befreien, welche mit Blei unlösliche Verbindungen eingehen. Fügt man aber zu der mit Bleiessig versetzten Lösung des Tyrosins Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag, welcher einen Theil des Tyrosins, an Blei gebunden, enthält. — Essigsaures Quecksilberoxyd lässt die Tyrosinlösung unverändert; war aber zuvor Bleiessig zugesetzt, so wird das Tyrosin fast vollständig als Quecksilberverbindung ausgefällt, aus welcher es durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Dabei ist zu beachten, dass ein weisser Niederschlag schon beim Vermischen von Bleiessig mit essigsaurem Quecksilberoxyd entsteht, wesshalb man aus dem Auftreten desselben allein noch nicht auf Anwesenheit von Tyrosin schliessen darf (Städeler).

Die Erkennung des Tyrosins, besonders wo man kleine Mengen

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 64.

davon nachweisen will, findet sich S. 310 bei den Verwandlungen, welche es durch Schwefelsäure erleidet, besprochen. — Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Das Tyrosin findet sich im Thierkörper und besonders bei Krankheiten in einzelnen Organen theils fertig gebildet, theils tritt es als Zersetzungsproduct der sogenannten Proteinstoffe auf, und zwar erzeugt es sich aus diesen durch Schmelzen mit Kalihydrat, durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und durch Fäulniss. Es wurde im Jahre 1846 zuerst von Liebig[1]) beobachtet und aus dem Käsestoff durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten. Sowohl das natürlich vorkommende wie auch das künstlich erzeugte Tyrosin ist stets von Leucin begleitet, von welchem es sich durch seine viel geringere Löslichkeit in kaltem Wasser und heissem Alkohol leicht befreien lässt.

Bopp[2]) erhielt es auf gleiche Weise, wie auch durch Behandlung mit Säuren und durch Fäulniss aus dem Albumin und Blutfibrin, Hinterberger[3]) aus Ochsenhorn durch Kochen mit Schwefelsäure, Müller[4]) fand es unter den Fäulnissproducten der Hefe, Leyer und Köller[5]) erhielten es aus Globulin, Federn, Haar und Igelstacheln mittelst Schwefelsäure, Städeler[6]) ebenso aus Muskelfibrin, Pflanzenfibrin, Fibroin und Schleim, Warren de la Rue[7]) aus der Cochenille.

Frerichs und Städeler[8]) wiesen zuerst seine Existenz im lebenden Organismus nach, wodurch es für die chemische Physiologie von besonderer Bedeutung wurde. Sie fanden es in gesunden Organen von Menschen und höheren Thieren nur selten, am häufigsten noch in der Milz und im Pancreas. Häufiger fanden sie es bei Krankheiten, namentlich bei Variola und Typhus, in einzelnen Organen, besonders in der Leber, worin es unter normalen Verhältnissen niemals vorkommt. Es tritt darin überhaupt desto reichlicher auf, je mehr die Functionen dieses Organs gestört sind, und es geht dann mitunter sogar in den Harn über. Frerichs und Städeler haben es neuerdings in steter Begleitung von Leucin auch bei verschiedenen Thieren, im Flusskrebs, in den Spinnen, Raupen und Puppen (nicht in den Schmetterlingen, welche nur Leucin enthalten), gefunden. Die Nachweisung desselben geschieht nach ihnen auf folgende Weise. Die noch lebenden Thiere werden mit Glaspulver zerrieben, darauf mit Weingeist zu einem dünnen Brei angerührt und im Wasserbade erwärmt. Die weingeistige Flüssigkeit wird abgepresst, der Rückstand etwa eine Stunde lang mit Wasser von 50° bis 60° C. digerirt und ebenfalls abgepresst. Das Tyrosin kann in beiden Auszügen

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 57, S. 127. — [2]) Daselbst Bd. 69, S. 20. — [3]) Daselbst Bd. 71, S. 74. — [4]) Journal für prakt. Chemie Bd. 55, S. 162 u. 447. — [5]) Annalen der Chemie Bd. 83, S. 332. — [6]) Daselbst Bd. 91, S. 12. — [7]) Annalen der Chemie Bd. 64, S. 36. — [8]) Mittheilungen der naturf. Gesellschaft in Zürich Bd. 3, S. 445 und Bd. 4, S. 80. — Reichert's und Dubois Reimond's Archiv 1860, S. 1. — Annalen der Chemie Bd. 116, S. 57 ff.

vorkommen; sie werden, nachdem aus ersterem der Weingeist durch Abdampfen entfernt ist, mit Bleiessig gefällt, worauf man das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff entbleit und zur Syrupsconsistenz verdunstet. Das Tyrosin schiesst dann mit Leucin gemengt an, von welchem es durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht getrennt werden kann.

Die Darstellung des Tyrosins aus dem Käsestoff geschieht nach Liebig auf folgende Weise. Man schmilzt gut ausgepressten und von anhängender Butter möglichst befreiten Käse, aus frischer oder geronnener Milch dargestellt, mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat (oder mit Kalilauge, die beim Erkalten krystallisirt), bis sich neben Ammoniak auch Wasserstoff aus der schmelzenden Masse entwickelt, löst dann die Masse in heissem Wasser und übersättigt schwach mit Essigsäure. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das Tyrosin in feinen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es vollends gereinigt.

Die ergiebigste Darstellungsmethode des Tyrosins ist folgende zuerts von Hinterberger benutzte und neuerdings von Städeler[1]) etwas modificirte, welche auf der Zersetzung der Hornsubstanz mit Schwefelsäure beruht.

Man trägt 1 Theil (6 Pfund) Hornspäne in eine Mischung von 2 Theilen Schwefelsäure und 8 bis 9 Theilen Wasser, welche zuvor in einem kupfernen Kessel bis nahe zum Sieden gebracht war. Die Hornspäne lösen sich darin ziemlich leicht, und die Lösung wird fortan 16 bis 24 Stunden lang unter Erneuerung des verdampfenden Wassers in lebhaftem Sieden erhalten. Nach erfolgter Zersetzung wird die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, und ein gleichmässiger dünner Brei von Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction eingetragen. Man filtrirt durch einen leinenen Spitzbeutel, presst den Rückstand und zieht ihn noch einmal mit heissem Wasser aus.

Das Filtrat enthält eine kleine Menge Kupfer, welches sich bei längerem Stehen gewöhnlich als rothes Kupferoxydul, beim Kochen aber als Schwefelkupfer ausscheidet. Man verdampft die alkalische Flüssigkeit in einem kupfernen Kessel bei Siedhitze auf etwa $^2/_3$ des Volumens der angewandten verdünnten Schwefelsäure, neutralisirt dann mit derselben Säure, und sammelt nach zwölfstündigem Stehen das zugleich mit Gyps und Schwefelkupfer reichlich ausgeschiedene Tyrosin. Durch weiteres Verdampfen der Lauge erhält man noch mehr davon, gemengt mit Leucin, von dem man es durch Wasser befreit.

Um das Tyrosin vom Gyps und Schwefelkupfer zu trennen, rührt man es mit verdünnterNatronlauge zu einem sehr dünnen Brei an, erhitzt und filtrirt durch einen Spitzbeutel. Der Rückstand wird noch einmal auf gleiche Weise behandelt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen. Den in Lösung gegangenen Kalk entfernt man durch Zusatz von kohlensaurem

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 61.

Natron, filtrirt, neutralisirt die klare Lösung annähernd mit Schwefelsäure und übersättigt mit Essigsäure.

Das Tyrosin scheidet sich nun so reichlich ab, dass die Lösung zu einem Brei erstarrt. Es wird nach zwölfstündigem Stehen gesammelt, gepresst, mit kaltem Wasser gewaschen und in ziemlich concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst. Beim Verdunsten des Ammoniaks, welches man durch häufiges Umrühren unterstützen muss, krystallisirt das Tyrosin theils in Krusten, theils in Büscheln von gelblicher Farbe, während eine kleine Menge einer braunen amorphen Materie in Lösung bleibt.

Nach obigem Verfahren erhält man aus den Hornspänen ziemlich constant 4 Procent Tyrosin und ausserdem etwa doppelt so viel Leucin. Das so gewonnene Tyrosin enthält, auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ammoniak, immer noch kleine Mengen einer schwefelhaltigen Substanz, deren Anwesenheit man leicht dadurch erkennt, dass wenn man solches Tyrosin in einer Glasröhre bis zur Zersetzung erhitzt, die Dämpfe Bleipapier schwärzen. — Um diese Verunreinigungen zu entfernen, und das Tyrosin vollkommen farblos zu erhalten, löst man es in viel Wasser, setzt zu der kalten oder nur noch wenig warmen Lösung etwas Bleiessig, beseitigt die entstandene Trübung durch Filtration, und entbleit das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff. Aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung schiesst dann das Tyrosin völlig rein und farblos in den bekannten langen zarten, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln an.

Verwandelungen des Tyrosins. Wie schon zuvor erwähnt, wird das Tyrosin durch Erhitzen zersetzt. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand unter Ausstossung des Geruchs nach verbranntem Haar. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Tyrocin beim Erwärmen, und erzeugt damit je nach der Menge derselben und dem Grade der Erhitzung zwei verschiedene Säuren, die einbasische Tyrosinschwefelsäure: $HO . C_{18} H_{10} N O_5, S_2 O_6$ und eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung: $2 HO . C_{18} H_9 N O_4, S_2 O_6$. Beide haben die Eigenschaft, sowohl im freien Zustande, wie auch in Verbindung mit Basen durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt zu werden, eine Eigenschaft, welche das Tyrosin selbst nicht theilt. Die Farbe erscheint bei 6000-facher Verdünnung in einem gewöhnlichen Probirglase noch lebhaft rosenroth, bei zweizölliger Schicht ziemlich tief violett. In einer zweizölligen Schicht nimmt man bei 25000facher, und in achtzölliger Schicht bei 45000facher Verdünnung noch eine rosenrothe Färbung wahr (Städeler). Diese Verbindungen eignen sich desshalb vorzüglich dazu, die Gegenwart kleiner Mengen Tyrosin nachzuweisen. Die dazu von Piria zuerst angegebene Vorschrift liefert nach Städeler[1]) ein durchaus sicheres Resultat, wenn man in folgender Weise verfährt:

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 66.

Man übergiesst eine kleine Menge Tyrosin oder die auf Tyrosin zu prüfende Substanz in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt über einer kleinen Spirituslampe, wobei sich das Tyrosin mit vorübergehend tiefrother Farbe auflöst. Es wird nun etwas Wasser zugesetzt, und unter Erwärmen eine Milch von kohlensaurem Baryt eingetragen, bis die saure Reaction verschwunden ist. Man kocht dann auf zur Zerstörung des zweifach kohlensauren Baryts, filtrirt und setzt tropfenweise eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid zu. Hat man nur Spuren von Tyrosin zu erwarten, so wird das Filtrat vor dem Zusatze von Eisenchlorid auf ein kleines Volumen abgedampft. Nach diesem Verfahren lassen sich die kleinsten Quantitäten Tyrosin mit Sicherheit nachweisen, nur dürfen demselben keine zu grosse Mengen Leucin beigemengt sein.

Das Verhalten des Tyrosins gegen Salpetersäure ist verschieden je nach der Menge, der Concentration und der Temperatur der letzteren. Setzt man zu Tyrosin, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, Salpetersäure in kleinen Portionen, so entsteht, so lange noch überschüssiges Tyrosin vorhanden ist, eine farblose Lösung von salpetersaurem Tyrosin, welche selbst bis zum Sieden erhitzt werden kann, ohne dass sie sich färbt. Wendet man dagegen etwas mehr Salpetersäure an, als zur Lösung erforderlich ist, so erfolgt beim Erhitzen Zersetzung und die Flüssigkeit färbt sich unter Gasentwickelung lebhaft roth oder gelb. Hierbei bildet sich salpetersaures Nitrotyrosin (s. d.), bei weiter gehender Oxydation auch Dinitrotyrosin und zuletzt bei längerem Erhitzen Oxalsäure. Ausserdem entsteht ein rother Farbstoff, von Städeler Erythrosin genannt. Derselbe findet sich weiter unten beim salpetersauren Tyrosin besprochen.

Wird Chlor in Wasser eingeleitet, womit Tyrosin zuvor zu einem dünnen Brei angerührt war, so löst sich dieses unter freiwilligem Erhitzen und röthlicher Färbung auf, und alsbald scheidet sich eine harzige Substanz in ansehnlicher Menge ab, deren vollständige Zersetzung wegen der unvollkommenen Berührung nur schwierig zu erreichen ist.

Dieselbe Zersetzung wird viel leichter bewirkt, wenn man Tyrosin in mässig verdünnter Salzsäure löst, und chlorsaures Kali in kleinen Portionen einträgt. Zunächst färbt sich die Lösung intensiv weinroth, die Farbe nimmt aber bald wieder ab, wonach sich die Flüssigkeit trübt und schmutzig orangerothe Harzflocken absetzt. Bei längerer Einwirkung erweichen diese Flocken, breiten sich auf der Oberfläche aus, werden heller und sinken als schwere Oeltropfen zu Boden. Wird das Ganze in diesem Stadium destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen gechlortes Aceton (s. d. Bd. I, S. 763) in ziemlich reichlicher Menge über. Die zurückbleibende Harzmasse hat den Geruch der chlorärmeren Substitutionsproducte des Chinons, und färbt, wie diese, die Haut bräunlich violett. Bei weiterer Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gehen dieselben in Chloranil über (Städeler). — Da nur diejenigen Ver-

bindungen, welche Phenyl oder dessen Derivate enthalten, bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil liefern, so gewinnt auch durch dieses Verhalten die obige Vermuthung, dass das Tyrosin ein Abkömmling der Salicylsäure sei, eine Stütze.

Wird Tyrosin mit Bromwasser übergossen, so löst es sich auf, und die Farbe des letzteren verschwindet. Die Lösung färbt sich bei nachheriger Destillation braun, und liefert ein milchiges, entfernt nach Bittermandelöl riechendes Destillat, welches bei Verdunstung an einem warmen Orte einen braunen krystallinischen Rückstand hinterlässt (Wicke[1]).

Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird das Tyrosin langsam unter Kohlensäure-Entwickelung zersetzt; aus der braunen, von der überschüssigen Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt befreiten Flüssigkeit fällt absoluter Alkohol, nachdem sie gehörig concentrirt ist, eine dunkle, amorphe Substanz, und die davon abfiltrirte Lösung setzt beim Eindampfen nicht weiter untersuchte mikroskopische, rechtwinklig prismatische Krystalle ab, deren Menge im Verhältniss zum angewandten Tyrosin indessen nur gering ist (Wicke).

Beim Erhitzen des Tyrosins mit feuchtem Kali und etwas Braunstein tritt der Geruch des Anilins auf, der zugleich an den des Chinolins erinnert (Städeler).

Die mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte Lösung des Tyrosins färbt sich beim Kochen roth und setzt nach kurzer Zeit einen tief braunrothen Niederschlag ab, dessen Farbstoff Städeler mit demjenigen für identisch hält, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tyrosin entsteht. — Bei starker Verdünnung beobachtet man etwas abweichende Erscheinungen. Wird eine kalt gesättigte Lösung des Tyrosins mit möglichst neutralem salpetersauren Quecksilberoxyd erhitzt, so bleibt dieselbe in der Hitze farblos oder färbt sich schwach rosenroth, und der entstehende Niederschlag ist gelb oder fleischfarben. Man kann desshalb auch das salpetersaure Quecksilberoxyd als Reagens auf Tyrosin benutzen, wenn es nicht in allzukleiner Menge vorhanden ist, doch darf dieses Salz nicht zu sauer sein. Man bereitet sich dasselbe zu diesem Zwecke am besten durch Eintragen von so viel frisch gefälltem Quecksilberoxyd in verdünnte Salpetersäure, dass ein Theil davon ungelöst bleibt (Städeler).

Verbindungen des Tyrosins. Das Tyrosin vereinigt sich sowohl mit den stärkeren Basen wie mit Säuren zu salzartigen Verbindungen, und theilt in dieser Beziehung ganz die Eigenschaften der Amidosäuren. Es vermag die Kohlensäure aus den alkalischen Erden auszutreiben. Seine Salze sind theils amorphe, theils krystallisirende Verbindungen, die mit den Alkalien und alkalischen Erden reagiren sämmtlich stark alkalisch.

[1]) Annalen der Chemie Bd. 101, S. 314.

Wie die Salicylsäure liefert auch das Tyrosin zwei Reihen von Salzen, nämlich mit einem und mit zwei Atomen Metall. Die ersteren, wozu das krystallisirte Tyrosin-Silberoxyd: $AgO . C_{18} H_{10} N O_5 + HO$ gehört, entspricht den neutralen salicylsauren Salzen, die anderen mit zwei Atomen Metall sind sehr wahrscheinlich den metallirten salicylsauren Salzen analog zusammengesetzt. Demnach würde, wenn das Tyrosin wirklich Aethylamid-Salicylsäure ist, dem S. 256 beschriebenen baryum-salicylsauren Baryt analog die 2 Atome Baryum enthaltende Verbindung des Tyrosins: $C_{18} H_9 Ba_2 O_6$, als äthylamid-baryum-salicylsaurer Baryt anzusprechen sein, wie die Formel $Ba O . C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Ba \\ C_4 H_6 \cdot N \end{matrix} \right\} O_5$ ausdrückt. Die folgenden Verbindungen des Tyrosins sind hauptsächlich von Städeler [1]) untersucht.

Tyrosin-Natron mit einem Atom Natrium ist noch nicht dargestellt; das Natrium-Tyrosin-Natron: $C_{18} H_9 Na_2 O_6 = Na O . C_{18} (H_9, Na) O_5$, erhält man leicht durch Eintragen von Tyrosin in verdünnte Natronlauge bis zur Sättigung derselben. Die nach mehrtägigem Stehen filtrirte farblose Lösung reagirt stark alkalisch und wird durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Das Salz lässt sich desshalb durch Abdampfen an der Luft nicht rein erhalten.

Mit Ammoniak scheint das Tyrosin eine Verbindung in festen Verhältnissen nicht einzugehen. Es löst sich zwar reichlich darin und desto mehr, je gesättigter die Ammoniakflüssigkeit ist; aber durch Alkohol wird das Tyrosin unverändert wieder daraus gefällt; ebenso hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten ammoniakfreies Tyrosin.

Tyrosin-Baryt: $BaO . C_{18} H_{10} N O_5$. Es ist nicht gelungen, diese Verbindung frei von Baryum-Tyrosin-Baryt darzustellen. Man erhält ein Gemenge von beiden durch Kochen von Tyrosin mit im Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Baryt. Dabei entweicht Kohlensäure und die Flüssigkeit wird auffallender Weise stark alkalisch. Beim Verdunsten derselben bleibt das Gemenge beider Salze zurück, welches von dem Baryum-Tyrosin-Baryt desto mehr zu enthalten scheint, je länger man das Kochen mit überschüssigem kohlensauren Baryt fortgesetzt hat.

Baryum-Tyrosin-Baryt: $Ba O . C_{18} (H_9, Ba) N O_5 + 4 HO$, scheidet sich als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, wenn man Tyrosin in bei gelinder Wärme gesättigtes Barytwasser einträgt. Seine Menge nimmt auf weiteren Zusatz von Tyrosin noch zu. Der Niederschlag besteht aus dicken prismatischen, häufig verwachsenen Krystallen, die mit dem Tyrosin keine Aehnlichkeit haben. Sie lösen sich in Wasser ziemlich schwer, reichlicher noch in kaltem als in heissem Wasser.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 67.

Diese Lösung reagirt alkalisch, und wird durch Alkohol gefällt. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 4 Atome Krystallwasser, von denen es bei 130° C. nur wenig ausgiebt, welche es aber bei stärkerem Erhitzen auf etwa 180° C. vollständig verliert. Das Salz wird durch Einleiten von Kohlensäure in die kalte wässerige Lösung vollständig zersetzt, wobei sich Tyrosin und kohlensaurer Baryt abscheiden. Beim Kochen dieses Niederschlags mit der darüber stehenden Flüssigkeit erfolgt wiederum eine Zersetzung im umgekehrten Sinne, unter Austreibung der Kohlensäure.

Calcium-Tyrosin-Kalk: $C_{18}H_9Ca_2NO_6 = CaO . C_{18}(H_9,Ca)NO_5$, ist noch nicht krystallisirt, sondern nur in Auflösung erhalten durch Uebersättigen von verdünnter Kalkmilch mit Tyrosin. Die nach mehrtägigem Stehen kalt abfiltrirte Lösung enthält nahezu 2 Atome Kalk auf 1 Atom Tyrosin. — Durch Kochen von Tyrosin mit überschüssigem, im Wasser suspendirtem kohlensauren Kalk wird die Flüssigkeit unter Entbindung von Kohlensäure ebenfalls alkalisch. Der nach dem Verdunsten derselben über Schwefelsäure bleibende Rückstand ist gleichfalls ein Gemenge von Calcium-Tyrosin-Kalk mit Tyrosin-Kalk.

Tyrosin-Silberoxyd: $AgO . C_{18}H_{10}NO_5 + HO$. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd unter Umrühren tropfenweise eine gesättigte ammoniakalische Tyrosinlösung in der Menge, dass die Flüssigkeit nicht nach Ammoniak riecht, so entsteht ein schwerer amorpher Niederschlag. Nachdem sich auf diese Weise in der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit eine gewisse Menge Ammoniaksalz gebildet hat, wird sie nicht weiter durch ammoniakalisches Tyrosin gefällt. Setzt man jetzt von letzterem eine hinreichende Menge hinzu und neutralisirt dann annähernd mit Salpetersäure, so scheidet sich das Tyrosin-Silberoxyd von obiger Zusammensetzung als schweres Krystallpulver ab. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Es verliert sein Krystallwasser nicht beim Trocknen über Schwefelsäure, aber leicht beim Erhitzen auf 100° C., unter schwacher Bräunung. Das gebräunte Salz reagirt noch alkalisch, löst sich aber nicht mehr vollständig in Ammoniak. Auch beim Kochen mit Wasser wird das Tyrosin-Silber unter Schwärzung zersetzt.

Silber-Tyrosin-Silberoxyd: $AgO . C_{18}(H_9, Ag)NO_5 + 2 HO$, ist der amorphe Niederschlag, welcher sich, wie vorhin erwähnt, beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit ammoniakalischer Tyrosinlösung abscheidet, so lange die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält. Auch diese Verbindung ist in Wasser schwer löslich, und reagirt alkalisch. Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält sie 2 Atome Wasser, die bei 110° C. nicht fortgehen. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zer-

setzung unter heftiger Verpuffung. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich ebenfalls unter Abscheidung von Silberoxyd.

Von den Verbindungen des Tyrosins mit Säuren sind nur die mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bekannt.

Salzsaures Tyrosin: $HO \cdot C_{18}H_{10}NO_5, HCl$. Trägt man Tyrosin in 20procentige Salzsäure ein, so wird eine mässige Quantität gelöst; dann aber erfolgt plötzlich eine krystallinische Abscheidung und alles weiter zugesetzte Tyrosin wird rasch in ein schweres Krystallpulver verwandelt, welches unter dem Mikroskop sehr schöne regelmässige prismatische Formen zeigt. Es lässt sich durch Filtration und wiederholtes Abpressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Säure leicht trennen, und hat dann obige Zusammensetzung. — Dasselbe Salz erhält man beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung bald in zarten Krystallschuppen, bald in zolllangen, platten, glänzenden Prismen (Städeler). — Nach Wicke bildet es sich auch durch Vereinigung von trocknem Tyrosin mit trocknem Salzsäuregas, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur darüber leitet, und nachher die überschüssige Salzsäure durch einen trocknen Luftstrom austreibt.

Das salzsaure Tyrosin schmeckt stark sauer und röthet Lackmus. Beim Uebergiessen mit Wasser zerfällt es in ein saures Salz, welches in Lösung geht, und sich abscheidendes Tyrosin. In 90procentigem Alkohol löst es sich anfangs unverändert auf; nach kurzer Zeit aber trübt sich die Lösung und scheidet Tyrosin ab. Kalter Aether ist ohne Einwirkung; bei Siedhitze werden die Krystalle durch Säureentziehung milchweiss. Ein Platindoppelsalz hat nicht dargestellt werden können.

Salpetersaures Tyrosin: $HO \cdot C_{18}H_{10}NO_5 + HO \cdot NO_5$. Wenn man zu Tyrosin, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, Salpetersäure in kleinen Portionen hinzufügt, doch so, dass Tyrosin im Ueberschuss bleibt, darauf das Ganze zum Sieden erhitzt und aus der heiss gesättigten, darauf wieder erkalteten farblosen Lösung das überschüssige Tyrosin sich wieder ausscheiden lässt, so setzt die davon getrennte klare Flüssigkeit bei freiwilliger Verdunstung da, wo sie nur eine sehr dünne Schicht bildet, haarfeine, strahlig verwachsene und völlig farblose Nadeln ab, welche zwar nicht analysirt sind, aber zweifellos obige Zusammensetzung haben. Da wo die verdunstende Flüssigkeitsschicht bedeutender ist, tritt stets eine partielle Zersetzung ein; sie färbt sich roth und trocknet zu einer tief braunrothen Masse ein (Städeler).

Wird dieser Verdampfungsrückstand zur möglichst vollständigen Umwandlung in den Farbstoff wiederholt mit etwas Wasser angerührt, und dieses verdunstet, so bleibt endlich eine dunkle Masse zurück, welche von 90procentigem Alkohol nur noch partiell gelöst wird. Der darauf mit Wasser gewaschene und getrocknete Rückstand ist amorph, von dunkel rothbrauner Farbe, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht

löslich in schwefelsäurehaltigem Alkohol, und daraus durch Ammoniak wieder theilweise fällbar. Der in Lösung bleibende Theil färbt dieselbe bei durchfallendem Lichte grünlich, bei auffallendem Lichte undurchsichtig roth, ähnlich dem defibrinirten Blute. Beim Verdampfen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung und Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Wasser bleibt der unveränderte Farbstoff zurück. Städeler hat ihn mit dem Namen Erythrosin belegt.

Wie in säurehaltigem Weingeist, so löst sich das Erythrosin auch in Kali- und Natronlauge. Diese Lösungen sind braunroth oder dunkelviolett, und färben sich, unter Luftzutritt erhitzt, bald grün. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Erythrosin langsam mit violettrother Farbe.

Beim Erhitzen bläht es sich auf, ohne zu schmelzen, giebt Wasser aus nebst empyreumatischen Substanzen und Cyanammonium, und verkohlt ohne zu verpuffen. Städeler[1]) vermuthet einen Zusammenhang dieses Erythrosins mit dem Farbstoff des Blutes, dem Hämatin, und mit dem Hämatoïdin.

Schwefelsaures Tyrosin: $HO \cdot C_{18} H_{10} NO_5 + 2 HO \cdot S_2 O_6$. Wird mit Wasser angerührtes Tyrosin mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Schwefelsäure vermischt, filtrirt und zur freiwilligen Verdunstung hingestellt, so schiesst das schwefelsaure Tyrosin in langen, strahlenförmig auslaufenden, feinen Nadeln an, die durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge zu befreien sind. Es hat einen angenehmen, rein sauren Geschmack, wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, und verliert bei 115° C. nicht merklich an Gewicht. Es wird von Wasser leicht gelöst, doch schon nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von Tyrosin zersetzt. Bei mässigem Erhitzen im Glasrohr schmilzt es, und geräth bei höherer Temperatur ins Sieden, ohne sich erheblich zu färben. Der Rückstand enthält freies Tyrosin und Tyrosinschwefelsäure.

Nitrotyrosin.

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{18} (H_9, NO_4) NO_5$. — Man erhält diese von Strecker[2]) entdeckte Substanz durch Zersetzung der gleich zu beschreibenden Silberverbindung, nachdem man sie in Wasser zertheilt hat, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, welches hierbei auf das Atom Untersalpetersäure nicht weiter zersetzend einwirkt. Es scheidet sich aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit beim Abdampfen in hellgelben Krystallen aus. — Leichter noch gewinnt man es nach Städeler[3]) unmittelbar aus dem salpetersauren Nitrotyrosin, wenn man dasselbe in einer nicht zu grossen Menge Wasser auflöst, und unter Umschütteln so viel Ammoniak tropfenweise zusetzt, als ohne

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 88. — [2]) Daselbst Bd. 73, S. 79.
[3]) Daselbst Bd. 116, S. 77.

Röthung aufgenommen wird. Das Nitrotyrosin scheidet sich dann alsbald in voluminösen Flocken ab, die nach kurzer Zeit zu einem blassschwefelgelben, krystallinischen Niederschlag zusammenfallen. Es fällt auch beim Vermischen seiner Salzlösungen mit essigsaurem Ammoniak zum Theil nach wenigen Augenblicken krystallinisch nieder, während der Rest allmälig in schönen Krystallaggregaten sich absetzt.

Das Nitrotyrosin hat einen schwach bitteren, nicht sauren Geschmack, röthet Lackmus, entfärbt aber nicht die Indigsolution. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und wird auch von siedendem Wasser nur in kleiner Menge aufgenommen. Aus dieser gesättigten Lösung scheidet es sich allmälig in zarten blassgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln ab. Wird die weniger concentrirte Lösung mit Alkohol vermischt, so erhält man es in prächtigen wawellitähnlichen Drusen. Es lässt sich auf 100° C. erhitzen, ohne Veränderung zu erleiden. In stärkerer Hitze tritt schwache Verpuffung ein, unter Entwickelung gelbrother ammoniakalischer Dämpfe, die sich zum Theil zu rothbraunen Tropfen, zum Theil zu wenig gefärbten, sternförmig gruppirten Krystallen condensiren.

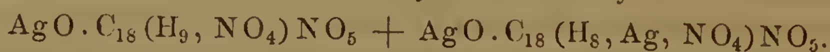
In seinem Verhalten gegen Basen und Säuren gleicht das Nitrotyrosin ganz dem Tyrosin. Es löst sich in Ammoniak und den fixen Alkalien leicht mit tiefrother Farbe; die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten ihr Ammoniak vollständig. Auch in verdünnten Mineralsäuren ist es leicht löslich, während es von Essigsäure nur in etwas grösserer Menge als von Wasser aufgenommen wird.

Nitrotyrosin-Baryt: $BaO . C_{18} (H_9, NO_4) NO_5$. Kocht man Nitrotyrosin anhaltend mit in Wasser zertheiltem kohlensauren Baryt, so entweicht Kohlensäure und man erhält eine orangerothe Lösung, welche beim Verdampfen eine blutrothe, amorphe, leicht lösliche Masse zurücklässt von jener Zusammensetzung.

Nitrotyrosin-Silberoxyd ist noch nicht dargestellt. Aber ein Silber-Nitrotyrosin-Silberoxyd: $AgO . C_{18} (H_8, Ag, NO_4) NO_5 + 2 HO$ hat Städeler erhalten, als er eine ziemlich concentrirte Silberlösung mit einer ammoniakalischen Nitrotyrosinlösung fällte. Der entstehende voluminöse orangefarbene Niederschlag verwandelt sich bald in ein tiefrothes, körniges Pulver, welches auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erscheint es dunkel rothbraun und hat dann obige Zusammensetzung. Es verliert bei 100° C. sein Wasser ohne die Farbe zu ändern. Die Verbindung ist in Wasser mit gelber Farbe etwas löslich, die Lösung reagirt alkalisch.

Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Auflösung von salpetersaurem Nitrotyrosin in verdünntem Ammoniak erhielt Strecker einen gelben amorphen Niederschlag, welcher beim Kochen eine hochrothe, oder bei Ueberschuss von Ammoniak eine schmutzig braune Farbe annimmt,

und welchen er nach der Formel: 3 $AgO . C_{36} H_{17} N_4 O_{17}$ zusammengesetzt fand. Diese Verbindung besteht ohne Zweifel aus gleichen Atomen Nitrotyrosin-Silberoxyd und Silber-Nitrotyrosin-Silberoxyd:



$$AgO . C_{18} (H_9, NO_4) NO_5 + AgO . C_{18} (H_8, Ag, NO_4) NO_5.$$

Salzsaures Nitrotyrosin: $HO . C_{18} (H_9, NO_4) NO_5, HCl + HO$. Uebergiesst man Nitrotyrosin mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich leicht darin auf, und nach wenigen Minuten krystallisirt die Verbindung in prächtigen citrongelben, zu Büscheln verwachsenen Nadeln, die man durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängender Salzsäure befreit. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Salpetersaures Nitrotyrosin: $HO . C_{18} (H_9, NO_4) NO_5 + HO . NO_5$. Man erhält es in reichlichster Menge, wenn man Tyrosin mit der vierfachen Gewichtsmenge Wasser übergiesst, und der breiigen Masse eben so viel Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, als Wasser angewandt ist, in kleinen Portionen zusetzt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich, unter freiwilligem Erwärmen bald roth; man stellt sie dann in kaltes Wasser, worauf das salpetersaure Nitrotyrosin auszukrystallisiren beginnt. Die Krystallisation ist etwa nach 12 Stunden beendet und so reichlich, dass man gewöhnlich das schwammig aufgeblähte Salz nur noch zur Hälfte von der Mutterlauge bedeckt findet. Es wird auf einem Filter gesammelt, und durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden rothen Mutterlauge befreit.

Das salpetersaure Nitrotyrosin bildet in reinem Zustande rein citrongelbe Nadeln, ist aber häufig durch anhängenden Farbstoff orangeroth gefärbt; es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Von kaltem Wasser bedarf es kaum 5 Thle. zur Lösung. Diese Lösung zersetzt sich aber nach kurzer Zeit, indem freie Säure oder ein saures Salz sich bildet und Nitrotyrosin niederfällt. — Indigolösung wird dadurch entfärbt. Es theilt mit dem salpetersauren Harnstoff die Eigenschaft, in säurehaltigem Wasser weit weniger löslich zu sein, als in reinem Wasser, welche Eigenschaft man benutzt, um die rohe Verbindung von dem anhängenden Farbstoff zu befreien. Aus ihrer kalt gesättigten wässerigen Lösung scheidet sich nach dem Vermischen mit dem gleichen Volumen Salpetersäure das reine Salz in schönen gelben Krystallbüscheln ab.

Schwefelsaures Nitrotyrosin: $2\left(HO . C_{18} (H_9, NO_4) NO_5\right) + 2 HO . S_2 O_6$. Wird Nitrotyrosin in mässig verdünnter Schwefelsäure gelöst und zur Krystallisation hingestellt, so schiesst das Salz alsbald in lebhaft gelben Nadeln und Körnern an. Die durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Säure möglichst befreit werden. Es ist wasserfrei, in Wasser löslich. Diese Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

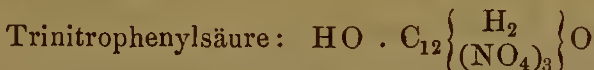
Dinitrotyrosin.

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_{18}\,[H_8\,(NO_4)_2]\,NO_5$. Man erhält diese Verbindung[1]) aus dem salpetersauren Tyrosin, wenn man dasselbe mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht übergiesst und in gelinder Wärme verdunstet. Auch bildet es sich zuweilen bei der Darstellung des salpetersauren Nitrotyrosins, wenn dabei ungünstige Verhältnisse von Wasser, Säure und Tyrosin gewählt sind.

Der beim Verdunsten bleibende citrongelbe Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgezogen, und das ungelöst Bleibende mit siedendem Wasser behandelt, welches das Dinitrotyrosin aufnimmt und beim Erkalten in zarten goldgelben Blättchen absetzt. Neben Dinitrotyrosin bilden sich hierbei immer noch Oxalsäure und einige andere nicht näher untersuchte Körper.

Das Dinitrotyrosin krystallisirt in rein goldgelben, stark glänzenden Blättchen von säuerlichem, dem Weinstein ähnlichen Geschmack. Es ist in kaltem Wasser nur sehr wenig und auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, viel weniger in Aether. Es färbt den Speichel, die Haut, Leinwand und verschiedene andere Gegenstände intensiv und dauerhaft gelb, welche Eigenschaft das Nitrotyrosin nicht besitzt. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich endlich unter schwacher Verpuffung. — Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht lässt sich davon abdampfen, ohne es wesentlich zu verändern, nur eine kleine Menge geht dabei in eine weiche harzige Substanz über. — Mit ein paar Tropfen Indigsolution versetzte verdünnte Schwefelsäure wird vom Dinitrotyrosin auch beim Kochen nicht entfärbt.

Seiner Zusammensetzung nach könnte man das Dinitrotyrosin als eine der Trinitrophenylsäure homologe Verbindung betrachten:



Trinitrophenylsäure: $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (NO_4)_3 \end{matrix}\right\}O$



Dinitrotyrosin: $HO \,.\, C_{18}\left\{\begin{matrix} H_8 \\ (NO_4)_3 \end{matrix}\right\}O$

welche beide Körper in der That manche Aehnlichkeit besitzen. Jedenfalls ist es zweifelhaft, ob das Dinitrotyrosin dem Nitrotyrosin und Tyrosin analog zusammengesetzt ist.

Während die basischen Eigenschaften des Nitrotyrosins denen des Tyrosins ziemlich gleich stehen, fehlen dieselben dem Dinitrotyrosin gänzlich. Dagegen treten saure Eigenschaften beim Dinitrotyrosin sehr entschieden hervor. Es liefert zwei Atome Metall enthaltende,

---

[1]) Städeler a. a. O.

prachtvoll gefärbte, theils gelbe, theils rothe neutrale Salze, welche beim Erhitzen meist heftig verpuffen.

Das Kalisalz, durch Neutralisation des Dinitrotyrosins mit Kalilauge erhalten, krystallisirt in dunkelrothen, meist sternförmig verwachsenen Nadeln. Ebenso das Natronsalz.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in prachtvollen, aus langen, tief chromrothen Nadeln mit violettem Reflex zusammengesetzten Sternen, wenn man die Lösung des Dinitrotyrosins in concentrirtem Ammoniak mit Weingeist und dann mit viel Aether vermischt.

Dinitrotyrosin-Baryt: $C_{18}H_7(NO_4)_2Ba_2NO_6 + 4HO$, vielleicht $BaO \cdot C_{18}[H_7, Ba(NO_4)_2]NO_5 + 4HO$. Ueberlässt man die Mischung einer ammoniakalischen Lösung des Dinitrotyrosins mit Chlorbaryum einige Tage sich selbst, so krystallisirt das Salz in tief granatrothen, büschelförmig verwachsenen, unregelmässigen Prismen, welche, von der Mutterlauge befreit, sich in Wasser schwierig wieder lösen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in 5 bis 6 Millimeter langen, gut ausgebildeten, ziemlich dicken Prismen von rubinrother Farbe mit grünem Reflex. Beim Erhitzen auf 125° C. färbt es sich unter Verlust des Krystallwassers bräunlich. Bei stärkerem Erhitzen explodirt es mit grosser Gewalt.

Dinitrotyrosin-Kalk: $C_{18}H_7(NO_4)_2Ca_2NO_6 + 6HO$, scheidet sich in prachtvoll goldgelben zarten sechsseitigen Tafeln ab, wenn man zu einer mit Chlorcalcium vermischten Lösung des Dinitrotyrosins tropfenweise Ammoniak setzt. Das Salz reagirt neutral, ist in Alkohol und Aether unlöslich, und auch in siedendem Wasser nur wenig löslich, löst sich aber in warmer verdünnter Essigsäure und krystallisirt daraus beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Es verliert sein Krystallwasser bei 115° C.

Das Magnesiasalz, auf ähnliche Weise dargestellt, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in sternförmigen Büscheln, aus zarten mennigrothen Nadeln bestehend.

Das Bleisalz scheidet sich beim Vermischen der Lösungen des Dinitrotyrosins mit essigsaurem Blei in dicken orangefarbenen Flocken ab, die in der Flüssigkeit allmälig krystallinisch werden, und sich in ziemlich grosse, aus chromrothen sechsseitigen Tafeln bestehende Sterne verwandeln.

Das Silbersalz fällt aus den gemischten Lösungen des Dinitrotyrosins und von salpetersaurem Silberoxyd erst auf Zusatz von Ammoniak in lebhaft rothen Flocken nieder, die ebenfalls allmälig krystallinisch werden und sich in schwere aus zarten Nadeln bestehende gelbrothe Warzen umwandeln. Es ist in Ammoniak wie in Salpetersäure leicht löslich.

Tyrosinschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{18} H_{10} NO_5, S_2 O_6$.

Löst man[1]) Tyrosin in der vier- bis fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und erhitzt etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so erhält man eine rothbraune Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser entfärbt. Wird das durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt daraus erhaltene lösliche Barytsalz, nachdem seine Lösung durch Abdampfen concentrirt ist, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so geht ein Theil der in Freiheit gesetzten Tyrosinschwefelsäure in Lösung; ein anderer, sehr beträchtlicher Theil der Säure findet sich in krystallinischer Form dem schwefelsauren Baryt beigemengt, und ist durch Kochen mit Wasser auszuziehen.

Dampft man diese Lösung ein, so scheidet sich die Säure zum Theil in krystallinischen Krusten ab, die beim freiwilligen Verdunsten noch zunehmen. Ein anderer Theil setzt sich später als schweres, weisses, stärkemehlartiges Pulver ab, und der letzte unbedeutende Rest der Mutterlauge trocknet zu einer amorphen firnissartigen Masse ein.

Die zuerst angeschossenen Krystallkrusten sind wasserfrei, die stärkemehlartige Ausscheidung dagegen enthält Krystallwasser. Beide haben im Uebrigen dieselbe Zusammensetzung.

Die krystallinische Säure, welche die obige Zusammensetzung hat, ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, und wird auch von siedendem Wasser nur langsam aufgenommen. Bei hinreichend langem Kochen geht indessen eine ansehnliche Menge in Lösung. Die so gesättigte Lösung setzt auffallender Weise beim Erkalten nur selten Krystalle ab; gewöhnlich ist Abdampfen oder längeres Stehen erforderlich, im letzten Falle wird in der Regel ein Theil der Säure in der stärkemehlartigen Form erhalten.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure scheidet sie sich alsbald in vierseitigen Prismen oder elliptischen Tafeln, gewöhnlich zu Drusen verwachsen, ab. — Von Alkohol wird sie selbst bei Siedhitze nur spurweise aufgenommen.

Die stärkemehlähnliche Säure ist nicht nur im Wasser, sondern auch in gewöhnlichem Weingeist viel löslicher als jene. Bald nimmt man unter dem Mikroskop sehr kleine kurze Prismen wahr, bald beobachtet man keine Spur von Krystallisation, und ebenso wechselnd ist der Wassergehalt, welcher bei Städeler's Versuchen zwischen 0,8 und 12 Proc. schwankte. Der Wassergehalt von 12 Proc. entspricht einem Verhältniss von 1 Atom jener krystallinischen Säure zu 4 Atom Krystallwasser, welche bei 120° C. fortgehen. Die wasserärmeren Producte

[1]) Städeler Annalen der Chemie Bd. 116, S. 91.

sind als Gemenge dieser letzteren Säure mit der krystallwasserfreien Säure anzusehen. — Wird die Lösung der wasserhaltigen Säure mit concentrirter Salzsäure vermischt, so schiesst alsbald die schwerlösliche krystallinische Säure daraus an.

Die Tyrosinschwefelsäure reagirt stark sauer und schmeckt säuerlich wie Weinstein, lässt aber einen faden, bitterlichen Geschmack zurück. Sie verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech mit Hinterlassung einer voluminösen, schwer verbrennlichen Kohle. Beim Erhitzen im Glasrohr bläht sie sich vor dem Verkohlen stark auf, und giebt schweflige Säure nebst empyreumatischen Dämpfen aus. Bei starkem Glühen entwickelt sie zuletzt einen angenehmen an Salicylaldehyd erinnernden Geruch. — Die Lösungen der freien Säure wie ihrer Salze werden durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt (s. S. 310).

Die Tyrosinschwefelsäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze sind sämmtlich amorph und grösstentheils in Wasser leicht löslich.

Tyrosinschwefelsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO, C_{18}H_{10}NO_5 . S_2O_6 + 2 HO$, durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhalten, bleibt bei freiwilliger Verdunstung als weisse amorphe Masse zurück von fadem salzig bitteren Geschmack.

Tyrosinschwefelsaurer Baryt: $BaO, C_{18}H_{10}NO_5 . S_2O_6 + 4 HO$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Ausfällen des freien Baryts mit Kohlensäure erhalten. Die aufgekochte, alkalisch reagirende, klar filtrirte Lösung hinterlässt das Salz nach dem Verdampfen zur Syrupconsistenz und Austrocknen an der Luft als völlig amorphe, gummiähnliche Masse, von unangenehm salzig bitterem Geschmack. Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen auf 125° C. nicht vollständig austreiben.

Der tyrosinschwefelsaure Kalk: $CaO, C_{18}H_{10}NO_5 . S_2O_6 + 5 HO$, verhält sich dem Barytsalz in jeder Beziehung ähnlich, reagirt ebenfalls alkalisch.

Ueber das Verhalten des Tyrosins gegen Schwefelsäure hat Städeler noch weitere merkwürdige Beobachtungen gemacht.

Wenn man dieselbe Mischung von Tyrosin und Schwefelsäure, welche beim Erhitzen im Wasserbade, wie zuvor angegeben, Tyrosinschwefelsäure liefert, über der Weingeistlampe stark und anhaltend erhitzt, so wird die Masse allmälig ziemlich dickflüssig, und nach Behandlung mit kohlensaurem Baryt erhält man dann ebenfalls ein leicht lösliches amorphes Barytsalz, welches mit Eisenchlorid dieselbe tief violette Farbe erzeugt, und auch genau die nämliche Zusammensetzung hat, wie der vorhin beschriebene tyrosinschwefelsaure Baryt, welches sich aber von diesem wesentlich dadurch unterscheidet, dass es einen intensiv süssen Geschmack besitzt und neutral reagirt. — Es scheinen demnach, ähnlich wie bei der Benzylschwefelsäure, so auch bei der Tyrosinschwefelsäure, zwei isomere Modificationen zu existiren.

Eine ganz andere zweibasische Säure: $2\,HO\,.\,C_{18}H_{9}NO_{4}, S_{2}O_{6}$, erhält man, nach Städeler, wenn man Tyrosin mit der 10- bis 12fachen Menge concentrirter Schwefelsäure über der Spirituslampe anhaltend und stärker erhitzt. Wird das Product, nach Verdünnung mit Wasser, durch kohlensauren Baryt neutralisirt und das Filtrat durch Abdampfen concentrirt, so setzt sich zunächst ein Salz in farblosen kleinen Warzen ab, und später scheidet die Mutterlauge beim freiwilligen Verdunsten noch ein zweites Salz in dünnen amorphen Krusten aus. Werden letztere in einer kleinen Menge siedenden Wassers gelöst, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer trüben Gallerte.

Das warzenförmige Salz, durch Umkrystallisiren gereinigt, ist nach der Formel: $2\,BaO\,.\,C_{18}H_{9}NO_{4}, S_{2}O_{6} + 6\,HO$ zusammengesetzt. Es ist geschmacklos, reagirt aber alkalisch, löst sich schwer in kaltem, ziemlich reichlich in siedendem Wasser, verliert bei 125° C. sein Krystallwasser, und färbt Eisenchlorid wie die Tyrosinschwefelsäure intensiv violett. — Woraus das andere gelatinöse Salz besteht, ist nicht ermittelt.

Ueber die Constitution und chemische Natur jener schwefelsäurehaltigen Derivate des Tyrosins lassen sich zur Zeit kaum Vermuthungen aussprechen, und es ist besonders schwierig zu erklären, warum dieselben mit Eisenchlorid die Reaction der Salicylsäure geben, wohingegen das Tyrosin selbst mit jenem Salze keine Färbung erzeugt.

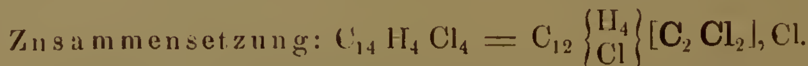
Salyl-, Chlorsalyl- und Salicylsäurechlorid.

Das Salylsäurechlorid: $C_{14}H_{5}O_{2}, Cl = {}_{p}(C_{12}H_{5})\,[\mathbf{C_{2}O_{2}}], Cl$, dem Benzoësäurechlorid isomer, erhält man nach Griess leicht durch Behandlung von Salylsäure mit fünffach Chlorphosphor. Es ist dem Benzoëchlorid ausserordentlich ähnlich, giebt bei Zersetzung mit Wasser wieder Salylsäure.

Das Chlorsalylsäurechlorid: ${}_{p}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{4}\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_{2}O_{2}}], Cl$, und das Salicylsäurechlorid: ${}_{p}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_{4}\\HO_{2}\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_{2}O_{2}}], Cl$, sind beide noch nicht in reinem Zustande dargestellt. Mischt und destillirt man Salicylsäure oder salicylsaures Natron mit fünffach Chlorphosphor, und rectificirt das Destillat, so geht erst Phosphoroxychlorid über, die Temperatur steigt rasch, und was dann über 240° C. überdestillirt, ist ein Gemenge von Chlorsalylsäurechlorid und Salicylsäurechlorid. Ausserdem enthält es noch von dem gleich zu beschreibenden Chlorsalyltrichlorid beigemengt. Bei Anwendung von Salicylsäure enthält das rauchende Product viel Salicylsäurechlorid, bei Anwendung von salicylsaurem Natron dagegen besteht es grösstentheils aus Chlorsalylsäurechlorid. Diese Verhältnisse sind S, 250 bereits ausführlicher besprochen.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Salicylsäurechlorid durch Behandlung von salicylsauren Salzen mit Phosphoroxychlorid darzustellen. Wendet man überschüssiges salicylsaures Natron an, so erhält man, wie S. 253 angegeben ist, wasserfreie Salicylsäure und das sogenannte Salicylid. Bringt man das Salz mit überschüssigem Phosphoroxychlorid in einer Retorte zusammen, so erfolgt alsbald eine lebhafte Reaction, und an dem Auftreten von Salzsäuredämpfen, die in Menge entweichen, erkennt man sogleich, dass die Salicylsäure eine tiefer eingreifende Zersetzung erfahren hat. Beim nachherigen Erhitzen geht zunächst das überschüssige Phosphoroxychlorid über, später bei sehr hoher Temperatur destillirt eine zähe, syrupartige, an der Luft rauchende, dunkle Flüssigkeit ab, woraus sich beim Stehen an der Luft lasylsaures Phenyloxyd: $C_{12} H_5 O . C_{14} H_3 O_3$, in schönen tafelförmigen Krystallen abscheidet[1]). Diese Verbindung ist als secundäres Zersetzungsproduct des S. 253 besprochenen Salicylids (Lasylsäure-Salicylsäure) anzusehen, welches sich beim Erhitzen in lasylsaures Phenyloxyd und Kohlensäure spalten wird. Demnach entsteht Salicylid auch bei Behandlung des salicylsauren Natrons mit überschüssigem Phosphoroxychlorid. Es bleibt zu versuchen, ob man das Salicylsäurechlorid nicht durch Behandlung von salicylsaurem Natron mit ätherischer Lösung von Phosphoroxychlorid erhalten kann.

Chlorsalyltrichlorid.



Zusammensetzung: $C_{14} H_4 Cl_4 = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2 Cl_2], Cl$.

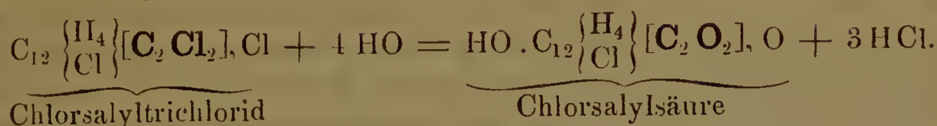
Diese dem S. 156 beschriebenen Benzoyltrichlorid analoge Verbindung[2]) erhält man als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorsalylsäurechlorids. Seine Darstellung ist bereits S. 251 besprochen. Wahrscheinlich erhält man es in grösserer Menge durch mehrtägige Behandlung des rohen Chlorsalylsäurechlorids mit überschüssigem fünffach Chlorphosphor.

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 30° C., und scheidet sich bei Abschluss von Feuchtigkeit aus der geschmolzenen, erkalteten Masse, besonders bei Berührung mit einem spitzen Körper, bald mehr bald weniger rasch in grossen regelmässigen Krystallen ab, welche dem rhombischen System angehören. Zuletzt wird Alles fest. Es hat im flüssigen Zustande 1,51 spec. Gewicht, einen schwachen nicht unangenehmen Geruch und anfangs faden, nachher brennenden Geschmack, siedet constant bei 260° C. und lässt sich unverändert überdestilliren. Es wird durch Wasser nicht zersetzt und lässt sich sogar mit verdünnter Kalilauge erhitzen, ohne bedeutend an Volumen abzunehmen. Wenn man es aber mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre eine Zeit

---

[1]) Kolbe und Lautemann, Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 196.
[2]) Kolbe und Lautemann, a. a. O. S. 195.

lang auf 150° C. erhitzt, so zerlegt es sich damit vollständig in Salzsäure und Chlorsalylsäure.



$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2],Cl + 4\,HO = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2],O + 3\,HCl.$$

Chlorsalyltrichlorid — Chlorsalylsäure

Aus diesem Verhalten geht besonders deutlich hervor, dass das Chlorsalyltrichlorid das eine Chloratom viel fester gebunden und jedenfalls in anderer Verbindungsweise enthält, wie die drei anderen, welche übrigens, wie obige Formel ausdrückt, auch nicht gleichwerthig sind.

Von den übrigen Abkömmlingen der Salylsäure, resp. Salicylsäure, sind Chloride noch nicht bekannt.

Salicylsäurealdehyd; Salicylaldehyd.

Syn. Salicylige Säure, Salicylwasserstoff, Spiräaöl, Spirige Säure, Spiroylige Säure, Salicylol. Dieses Aldehyd ist zuerst von Pagenstecher im Jahre 1832 aus den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, später im Jahre 1838 von Piria auch künstlich durch Oxydation des Salicins gewonnen. Es besitzt in weit höherem Grade als die Aldehyde der fetten Säuren, wie auch der Benzoësäure und aller ihrer Abkömmlinge und homologen Säuren, die Eigenschaften einer Säure, theilt dabei aber alle charakteristischen Eigenschaften jener anderen Aldehyde.

Zusammensetzung: $C_{14}H_6O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Das Salicylaldehyd ist isomer der Benzoësäure. Es wurde früher auf Grund seiner sauren Eigenschaften in der Weise mit der Salicylsäure verglichen, dass man es als eine niedrige Oxydationsstufe des beiden gemeinschaftlichen Radicals $C_{14}H_5$ ansah, und es nach der Formel: $HO.(C_{14}H_5)O_3$, die Salicylsäure aber nach der Formel: $HO.(C_{14}H_5)O_5$ zusammengesetzt betrachtete. Es ist zweifellos, dass das Salicylaldehyd nicht, wie jene Formel ausdrückt, und nicht wie das Salicylsäurehydrat, Wasser als solches enthält.

Es ist ein farbloses, an der Luft bald gelbroth werdendes Oel von brennendem Geschmack und eigenthümlichem, dem Bittermandelöl einigermaassen ähnlichen Geruch, siedet bei 196° C., und destillirt unverändert über, hat bei 13° C. ein specif. Gewicht von 1,175, das seines Dampfes beträgt nach Piria 4,276. Es wird bei — 20° C. fest und bildet dann grosse, durchsichtige Krystalle. Es ist in Wasser ziemlich löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier und entfärbt es hernach; sie erzeugt in Berührung mit Eisenchlorid wie die Salicylsäure eine intensiv violette Färbung, die selbst bei 572000facher Verdünnung noch wahrzunehmen ist.

Aus der *Spiraea ulmaria* erhält man das Salicylaldehyd [1]) durch Destillation der getrockneten Blüthen mit dem gleichen Gewicht Wasser. Das wässerige Destillat wird wiederholt mit Aether und die vereinigten ätherischen Lösungen des Oels hernach mit Kalilauge geschüttelt, welche das Aldehyd auflöst, und die alkalische Flüssigkeit mit Phosphorsäure destillirt. Zuerst geht hierbei Salicylaldehyd über, zuletzt sublimirt etwas Salicylsäure. In dem ersten wässerigen Destillat der Blüthen ist das Salicylaldehyd noch mit zwei anderen Körpern, einem dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff und einer camphorartigen Substanz gemengt, welche bei jener Behandlung mit Kalilauge nicht mit in Lösung gehen. Noch einfacher entfernt man dieselbe nach Löwig dadurch, dass man das wässerige Destillat der Blüthen geradezu mit Kali neutralisirt, diese Lösung in einer Retorte bei möglichster Abhaltung von Luft bis fast zur Trockne bringt, und den Rückstand mit Phosphorsäure destillirt.

Das Salicylaldehyd lässt sich künstlich durch Oxydation seines Alkohols, des Saligenins, mittelst verschiedener Oxydationsmittel leicht gewinnen. Zweckmässiger ist es, statt des Saligenins die Zuckerverbindung desselben, woraus es erzeugt wird, das Salicin [2]) selbst, oder auch Weidenrindenextract [3]) anzuwenden. Die beste und ergiebigste Darstellungsmethode ist folgende:

Man löst eine Mischung von 3 Thln. Salicin und 3 Thln. gepulverten doppelt chromsauren Kalis in 24 Thln. Wasser, und versetzt die Lösung in einer tubulirten Retorte mit einer zuvor bereiteten Mischung von $4^1/_2$ Thln. Schwefelsäure und 12 Thln. Wasser. Alsbald beginnt eine schwache Kohlensäureentwickelung und die Flüssigkeit färbt sich unter Selbsterwärmung grün. Nach beendeter Gasentwickelung, besser noch nach Verlauf von etwa 12 Stunden destillirt man den Inhalt der mit Kühlvorrichtung verbundenen Retorte, so lange das Destillat durch suspendirte Oeltropfen noch milchig erscheint. In der Retorte bleibt Chromalaun und eine harzige Substanz, wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung eines Theils des Salicylaldehyds entstanden, von welchem man immer weniger als die berechnete Menge erhält.

Das anfangs milchige Destillat klärt sich beim Stehen, und der grösste Theil des darin enthaltenen Salicylaldehyds setzt sich auf dem Boden des Gefässes als gelbliches Oel ab; ein anderer Theil ist in dem Wasser gelöst, und kann daraus entweder durch Schütteln mit Aether ausgezogen oder auch durch Sättigen mit Kochsalz ausgeschieden werden.

---

[1]) Repertorium der Pharmacie von Buchner, Bd. 51, S. 337, und Bd. 61, S. 364. — Löwig und Weidmann, Annalen der Physik, Bd. 46, S. 57.

[2]) Piria, Annalen der Chemie, Bd. 29, S. 300, und Bd. 30, S. 153. — Ettling daselbst, Bd. 29, S. 309, Bd. 35, S. 241. — Marchand, Journal für prakt. Chemie, Bd. 26, S. 394.

[3]) Wöhler, Annalen der Chemie, Bd. 39, S. 121.

Das Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und durch Rectification rein erhalten.

In Bezug auf das Vorkommen des Salicylaldehyds verdient noch die interessante Beobachtung Erwähnung, dass die auf den Weiden lebenden Larven von *Chrysomela populi*, und, wie kürzlich Enz gefunden hat, auch die Käfer jenes Aldehyd enthalten. Die Larven besitzen längs des Körpers Wärzchen, aus welchen, wenn sie gedrückt werden, Oeltröpfchen austreten, welche aus Salicylaldehyd bestehen. Destillirt man die Larven mit Wasser, so erhält man eine verhältnissmässig beträchtliche Menge des Aldehyds, welches im wässerigen Destillat theils gelöst, theils als Oeltropfen enthalten ist.

Das Salicylaldehyd ist von Wicke noch in einer Synanthere, der *Crepis foetida* gefunden, deren Wurzel und Stengel soviel davon enthalten, dass sie beim Zerquetschen deutlich darnach riechen, und nachher beim Kochen mit Wasser ein durch ausgeschiedenes Salicylaldehyd trübes Destillat geben. Ob dieses Aldehyd darin präexistirt, bleibt noch zu ermitteln.

Verwandlungen des Salicylaldehyds. Dieses Aldehyd wird durch den Sauerstoff der Luft viel weniger leicht oxydirt, als das Bittermandelöl; selbst in Berührung mit reinem Sauerstoff wird es nicht in Salicylsäure verwandelt. Die einzige Veränderung, welche es erleidet, besteht darin, dass es sich röthlich gelb färbt. Nur beim Contact mit Platinschwarz absorbirt es langsam und ohne wahrnehmbare Erwärmung Sauerstoff aus der Luft, und geht in Salicylsäure über. Rascher und vollständiger erfolgt die Oxydation zu Salicylsäure durch Eintragen von Silberoxyd in die heisse, überschüssigen Baryt enthaltende Lösung von Salicylbaryum (Salicylaldehyd wird für sich durch Silberoxyd zwar auch oxydirt, dabei treten aber andere Producte auf); ferner durch gelindes Erwärmen mit mässig verdünnter Salpetersäure, partiell auch durch anhaltendes Kochen mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, durch Erhitzen mit Kupferoxyd, endlich auch unter Wasserstoffgasentwickelung durch Schmelzen mit Kalihydrat.

Trockenes Chlor erzeugt damit unter Wärmeentwickelung Chlorsalicylaldehyd und Salzsäure. Aehnlich wirkt Brom. Jod wird davon ohne Zersetzung gelöst.

Während verdünnte Salpetersäure das Salicylaldehyd bei gelindem Erwärmen zu Salicylsäure oxydirt, erzeugt eine stärkere Salpetersäure damit Nitrosalicyl-Aldehyd. Durch Behandlung mit einem kalten Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man ein Gemenge mehrerer Nitroverbindungen. Beim Kochen mit starker Salpetersäure wird es zu Trinitrophenylsäure und Kohlensäure oxydirt. — Salzsäure und chlorsaures Kali erzeugt damit Chloranil.

In Berührung mit Schwefelsäure färbt sich das Salicylaldehyd dunkel, zuletzt schwarz. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier

Schwefelsäure darüber, so entsteht eine neutrale, in Wasser unlösliche, in grossen Prismen krystallisirende Verbindung, welche gleiche Zusammensetzung hat wie das Salicylaldehyd, und zu diesem wahrscheinlich in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie das Benzoïn zum Benzoëaldehyd.

Mit Ammoniak erzeugt es in alkoholischer Lösung das dem Hydrobenzamid entsprechende Hydrosalicylamid. Ueber sein Verhalten gegen Bromcyan siehe unten Salicyl-Kalium.

Die Chloride der Säureradicale wirken nach Cahours in der Weise substituirend auf das Salicylaldehyd ein, dass sie unter Salzsäurebildung die Stelle von einem Atom Wasserstoff in dieser Verbindung einnehmen. So erzeugt Acetoxylchlorid damit Salicyl-Acetoxyl: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, das Chlorbenzoyl, Salicyl-Benzoxyl u. a. m. Abweichende Beobachtungen über das Verhalten des Acetoxylchlorids gegen das Salicylaldehyd sind von Schüler gemacht. Dieselben sollen später bei Beschreibung des Salicyl-Acetoxyls ausführlicher besprochen werden.

Verbindungen des Salicylaldehyds. Wie die meisten Aldehyde vereinigt sich auch das Salicylaldehyd direct mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen. Ausserdem bildet es mit den unorganischen Basen salzartige Verbindungen, welche man früher fast allgemein den normalen Sauerstoffsalzen conform zusammengesetzt betrachtet hat, indem man das Aldehyd im Sinne der Formel: $HO.C_{14}H_5O_3$ als salicylige Säure auffasste. Diese Salze sind dem S. 237 beschriebenen Cuminol-Kalium oder dem Aldehyd-Ammoniak analog constituirt; sie sind einfache Substitutionsproducte des Salicylaldehyds, und enthalten an Stelle des einen in allen Aldehyden vorhandenen selbstständigen Wasserstoffatoms Metalle. Dieser Vorstellungsweise entsprechend drücken wir die Zusammensetzung des Salicylkupfers (des salicyligsauren Kupferoxyds) durch die Formel: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ Cu \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ aus.

Man kann auch, — welche Auffassung mit jener nicht ganz identisch ist, ihr aber sehr nahe kommt — jene Salze als Haloïdsalze gelten lassen, wenn man das der Salicylsäure, dem Salicylaldehyd und den davon derivirenden Metallverbindungen gemeinschaftliche einatomige Radical: $(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]$, mit dem Chlor oder Cyan vergleicht. Das Salicylaldehyd erscheint dann als die Wasserstoffsäure dieses zusammengesetzten Haloïds; das Salicylkupfer würde sich dem Chlorkupfer anschliessen und die Salicylsäure etwa der Cyansäure zu vergleichen sein.

Jenes selbstständige Wasserstoffatom des Salicylaldehyds kann auch durch Säureradicale substituirt werden; die resultirenden Verbindungen, z. B. das Salicyl-Acetoxyl: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, lassen sich leicht mittelst der betreffenden Säurechloride darstellen. Ohne Zweifel werden sich auch Alkoholradicale einführen lassen, am einfachsten wohl durch Behandlung von Salicyl-Metallen mit Jodmethyl, Jodäthyl u. s. w. Derartige Verbin-

dungen, also die eigentlichen Acetone der Salicylsäure, sind noch nicht dargestellt.

Dass das Salicylaldehyd viel leichter als die übrigen Aldehyde den Austausch des selbstständigen Wasserstoffatoms gegen Metalle gestattet, und dass bei ihm mehr als bei diesen der Charakter einer Säure hervortritt, rührt offenbar daher, dass das darin vorhandene Oxyphenylradical: $C_{12}H_5O_2$, viel stärkere negative Eigenschaften hat, als z. B. das Benzyl: $C_{12}H_5$ in dem Benzoëaldehyd oder das Methyl im gewöhnlichen Aldehyd; und dass es diese Eigenschaften in entsprechendem Grade auf die Derivate der Kohlensäure überträgt, worin es die Stelle von einem Atom Sauerstoff vertritt.

Ganz anderer Art sind die Substitutionen, welche das Salicylaldehyd durch Chlor, Brom und starke Salpetersäure erfährt. Diese Agentien wirken in der Weise zersetzend ein, dass sie zwar ebenfalls ein Atom Wasserstoff eliminiren, aber nicht das eine selbstständige Aldehyd-Wasserstoffatom, sondern eins oder auch zwei aus dem Radical $C_{12}H_5O_2$ ersetzen; demgemäss ist das Product der Einwirkung des Chlors nach der Formel: $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 \\ H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ zusammengesetzt zu betrachten. Diese Abkömmlinge des Salicylaldehyds sollen weiter unten besonders besprochen werden.

Die nachfolgenden Verbindungen des Salicylaldehyds mit den sauren schwefligsauren Alkalien sind von Bertagnini[1]) untersucht.

Schwefligsaures Salicylaldehyd-Kali: $KO, C_{14}H_6O_4 . S_2O_4 + HO$. Das Salicylaldehyd löst sich beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Kali zu einer klaren Flüssigkeit auf, und nach kurzer Zeit gesteht das Ganze zu einer geruchlosen, weissen, krystallinischen Masse von obiger Zusammensetzung, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lässt. — Noch leichter erhält man die Verbindung, wenn man Salicyl-Kalium in gewöhnlichem kalten Weingeist löst, diese Lösung auf 40° bis 50° C. erwärmt, und dann einen Strom von gereinigtem schwefligsaurem Gas so lange einleitet, bis die jener Verbindung eigenthümliche Farbe verschwunden ist. Beim Erkalten scheiden sich zarte kugelförmig gruppirte Nadeln ab, welche die Flüssigkeit fast ganz erfüllen.

Die gereinigte Verbindung ist weiss und perlglänzend; sie riecht schwach nach Salicylaldehyd, löst sich in kaltem Wasser reichlich, eben so in warmem Alkohol, weniger leicht in kaltem. Diese Lösungen werden durch Kochen und durch Zusatz von stärkeren Säuren zersetzt. Das beim nachherigen Kochen übergehende Salicylaldehyd enthält immer noch schweflige Säure, welche sich ihm nach Schüler durch Erhitzen

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 85, S. 193.

im luftleeren Raume neben Bleisuperoxyd nicht völlig entziehen lässt, welche aber leicht dadurch entfernt werden kann, dass man der Mischung des schwefligsauren Doppelsalzes mit verdünnter Schwefelsäure vor der Destillation so viel chromsaures Kali zusetzt, bis der Geruch nach schwefliger Säure ganz verschwunden ist.

Auch die Alkalien zersetzen das schwefligsaure Doppelsalz, dabei erhält man aber eine gelbe Lösung von den betreffenden Salicylmetallen. Durch Einwirkung von Brom entsteht schwefelsaures Kali und Bromsalicylaldehyd.

Das Natrondoppelsalz verhält sich bezüglich seiner Bildung und Eigenschaften dem vorigen gleich.

Eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak löst beinahe ihr gleiches Volumen Salicylaldehyd unter Wärmeentwickelung auf; die entstehende gelbe ölartige Flüssigkeit wird nach einigen Stunden zu einer krystallinischen Masse. Beim Erwärmen mit etwas Wasser löst sich die Verbindung auf, und scheidet sich dann wieder in glänzenden, schwach gelben Nadeln aus, die beim Stehen an der Luft zu einer gelben, zähen, bitter schmeckenden Substanz werden.

Das Salicylaldehyd hat, wie schon oben bemerkt, die Eigenschaften einer Säure, und treibt sogar die Kohlensäure aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien beim Kochen aus. Ihre Verbindungen mit den Metallen, oder vielmehr diejenigen, welche ein Atom Metall an Stelle des selbstständigen Wasserstoffatoms des Aldehyds enthalten, sind nach der allgemeinen Formel: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ M \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$ zusammengesetzt. Die der Alkalimetalle sind in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich. Die der alkalischen Erdmetalle und schweren Metalle sind schwer- oder unlöslich. Sie sind meist gelb, werden durch Eisenoxydsalze violett gefärbt wie das Aldehyd selbst, und erleiden an feuchter Luft leicht eine Zersetzung, wobei sie sich bräunen, und einen Geruch nach Rosen entwickeln; durch starke Säuren werden sie leicht unter Abscheidung von Salicylaldehyd zerlegt. Die nachstehend beschriebenen Salze sind besonders von Löwig [1]), Ettling [2]) und Piria [3]) beschrieben.

Salicyl-Kalium: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ K \end{matrix}\right\} [C_2O_2] + 2\,HO$, entsteht durch Auflösen von Kalium in Salicylaldehyd unter Austreibung von Wasserstoff, wie auch durch Auflösen des Aldehyds in Kalilauge von 1,15 specif. Gewicht, wobei das Ganze zu einer gelben krystallinischen Masse gesteht, die nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier aus wenig heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt wird. Am besten stellt man es auf die Weise dar, dass man Salicylaldehyd in der dreifachen Menge 50grä-

[1]) Annalen der Physik, Bd. 46, S. 60. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. 29, S. 309, Bd. 35, S. 250. — [3]) Annalen der Chemie, Bd 30, S. 161.

digen kalten Alkohols löst, dieser Lösung so viel Kalilauge zusetzt, dass das Ganze fest wird, dann noch ein Theil desselben Weingeistes hinzufügt und bis zur Lösung gelinde erwärmt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden mit wenig kaltem starken Alkohol gewaschen, gepresst und sogleich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz krystallisirt in goldgelben, glänzenden, quadratischen Tafeln, dem chlorsauren Kali ähnlich, die sich bei 100° C. dunkel schwefelgelb färben unter Verlust des Krystallwassers. Es reagirt alkalisch, ist in Wasser leicht löslich, und zerlegt sich im feuchten Zustande an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff unter Schwärzung, in Essigsäure und eine in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und den Alkalien leicht lösliche schwarze Substanz, die Melansäure, von der Zusammensetzung: $C_{20}H_8O_{10}$, welche nachher auf Zusatz von Säuren niederfällt (Piria). Eine absolut-alkoholische Lösung von Bromcyan zersetzt das Salicylkalium bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich Bromkalium abscheidet, und eine beim Verdunsten der abfiltrirten alkoholischen Lösung in gelben Krystallschuppen sich absetzende Verbindung entsteht, welche schwach basische Eigenschaften, und gleiche Zusammensetzung wie das Isatin: $C_{16}H_5NO_4$ hat (Cahours)[1].

Ein sogenanntes saures Salz, eine Doppelverbindung von Salicyl-Kalium mit Salicylaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ erhält man leicht, wenn man der weingeistigen Lösung des vorigen Salzes noch ein Aequivalent Salicylaldehyd hinzufügt. Dasselbe setzt sich beim Erkalten in kleinen büschelförmig vereinigten Nadeln ab, die sich durch Waschen mit kaltem Alkohol reinigen lassen und dann farblos sind. — Die Verbindung hält sich an feuchter Luft besser als das vorige Salz, wird aber durch Wasser in Salicyl-Kalium und Salicylaldehyd zerlegt.

Das Salicyl-Natrium verhält sich dem Kaliumsalze ganz gleich. Die Doppelverbindung desselben mit Salicylaldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\Na\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ $+ \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + HO$ wird ebenso dargestellt, wie die entsprechende Kaliumverbindung. Sie krystallisirt leichter als diese in feinen, weissen, luftbeständigen Nadeln, welche bei 135° C. ihr Krystallwasser vollständig verlieren.

Salicyl-Ammonium: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\H_4N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Das Salicylaldehyd verwandelt sich beim Uebergiessen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmung und bedeutender Volumvergrösserung in eine hellgelbe, breiige Masse, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol zu rei-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 108, S. 318.

nigen ist; wird sie darauf in kochendem Alkohol gelöst, so erhält man sie beim Erkalten in zarten hellgelben, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Sie hält sich bei 100° C. unverändert, schmilzt bei 115° C. und sublimirt bei etwas höherer Temperatur. An feuchter Luft zersetzt sie sich wie das Kaliumsalz. Sie ist in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. Wird die alkoholische Lösung mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, so verwandelt sich das Salz in Hydrosalicylamid. — Wässerige Kalilauge entbindet daraus Ammoniak.

Salicyl-Barynm: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ Ba \end{matrix}\right\} [C_2O_2] + 2\,HO$. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, und kann daher aus dem Kaliumsalze durch doppelte Zersetzung mit Chlorbaryum erhalten werden, wobei es als schönes gelbes krystallinisches Pulver niederfällt. Wird Salicylaldehyd in kochendem Barytwasser gelöst, so scheidet sich das gebildete Salz beim Erkalten als gelbes krystallinisches Pulver ab. Es verliert sein Krystallwasser bei 160° C.

Das Calciumsalz verhält sich dem vorigen ganz gleich. — Das Magnesiumsalz ist ein hellgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Salicyl-Blei. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt, sondern nur ein basisches Salz von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} [C_2O_2] + PbO$ bekannt. Man erhält dasselbe, wenn man eine wässerige oder alkoholische Lösung des Salicylaldehyds mit basisch essigsaurem Bleioxyd oder mit neutralem Bleisalz und etwas Ammoniak versetzt. Aus der weingeistigen Lösung schlägt sich das Salz nicht sogleich nieder, sondern erst wenn eine gewisse Menge davon gebildet ist. Der Niederschlag löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder auf, beim nachherigen Erkalten setzt sich das Salz in schweren hochgelben Körnern wieder ab.

Salicyl-Kupfer: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ Cu \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$ fällt beim Vermischen der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd als voluminöser, wenig krystallinischer Niederschlag zu Boden. Schön krystallisirt erhält man es nach Ettling am besten auf die Weise, dass man Salicylaldehyd in dem 50fachen Volumen Alkohol löst, und diese Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd kalt vermischt. Sie färbt sich augenblicklich schön smaragdgrün, und nach einigen Minuten setzt sich das gebildete Kupfersalz in schönen grünen glänzenden Krystallen ab. Aus der davon abfiltrirten Mutterlauge erhält man durch Neutralisation der freien Säure mit etwas Kalilauge noch mehr davon. Mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, erscheinen die Krystalle bläulich-grün. Sie sind in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Beim Erhitzen auf etwa 180° C. färbt sich das Salz dunkel schwarz-

grün, dann dunkelbraun und endlich bei 220° C. dunkel kermesfarben. Unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd destillirt hierbei eine grünlich-gelbe ölige Flüssigkeit vom Geruch des Salicylaldehyds ab, woraus sich nach einiger Zeit farblose Krystalle absetzen. Der in der Retorte bleibende kermesfarbene Rückstand, welcher noch die lockere krystallinische Beschaffenheit des angewandten Salicyl-Kupfers besitzt, besteht im Wesentlichen aus salicylsaurem Kupferoxydul und freiem (?) Kupferoxydul (Ettling)[1].

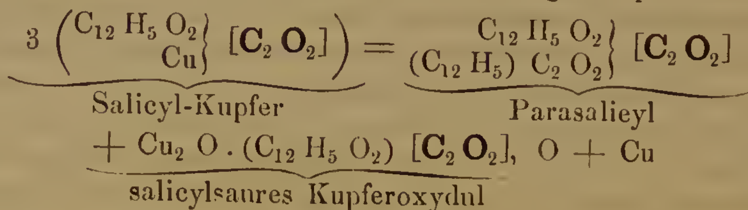
Der aus dem öligen Destillat auskrystallisirende Körper, von welchem man nach später zu beschreibendem Verfahren noch mehr erhalten kann, ist nach der Formel: $C_{28}H_{10}O_6$ zusammengesetzt, und kann als Salicylaldehyd betrachtet werden, dessen selbstständiges Wasserstoffatom durch das Säureradical: $(C_{12}H_5)C_2O_2$ ersetzt ist. Diese Substanz, welche ursprünglich von Ettling Parasalicyl genannt ist, hat demnach die rationelle Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ (C_{12}H_5)C_2O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$, und wird gegenwärtig von den Chemikern mit derjenigen Verbindung für identisch erachtet, welche Cahours durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Salicylaldehyd erhalten hat. Letztere Verbindung, welche weiter unten besprochen werden soll, ist Salicyl-Benzoxyl: $\left.\begin{matrix} {}^pC_{12}H_5O_2 \\ {}_b(C_{12}H_5)C_2O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$.

So sehr auch ihre Zusammensetzung und Eigenschaften mit denen jenes sogenannten Parasalicyls übereinstimmen, so halte ich sie doch für verschiedene Körper und glaube, dass man bei einer aufmerksamen Vergleichung ihrer Eigenschaften wesentliche Unterschiede wirklich auffinden wird. Ich habe schon Seite 54 darauf hingewiesen, dass kein Fall bekannt ist, wo aus einer Phenylverbindung eine Benzylverbindung entsteht, wogegen letztere wohl in jene übergehen kann, wie unter anderen die Bildung der Salicylsäure aus Benzoësäure beweist. Da auch die Salicylsäure durch Entziehung der zwei Sauerstoffatome, welche sie mehr enthält, als die Benzoësäure, nicht in Benzoësäure, sondern in Salylsäure übergeht, so darf man mit um so grösserem Rechte vermuthen, dass jenes sogenannte Parasalicyl nicht wirklich das sauerstoffhaltige Radical der Benzoësäure, sondern das isomere Radical der Salylsäure (s. d. Seite 243) enthält, so dass also zwei isomere, und wahrscheinlich in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Verbindungen existiren, das Salicyl-Benzoxyl: $\left.\begin{matrix} {}^pC_{12}H_5O_2 \\ {}_b(C_{12}H_5)C_2O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$, und das Salicyl-Saloxyl: $\left.\begin{matrix} {}^pC_{12}H_5O_2 \\ {}_p(C_{12}H_5)C_2O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$, deren erste im zweiten Gliede als entfernteren Bestandtheil Benzyl, die andere Phenyl enthält.

Betrachtet man von den bei obiger Zersetzung des Salicyl-Kupfers auftretenden verschiedenen Verbindungen, das Parasalicyl und das zurück-

[1] Annalen der Chemie, Bd. 53, S. 77.

bleibende salicylsaure Kupferoxydul nebst 1 At. Kupfer als Hauptproducte das Auftreten von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salicylaldehyd als Folge eines secundären, tiefer eingreifenden Zersetzungsprocesses, so lässt sich jene Umwandlung etwa durch folgende Gleichung interpretiren:



$$\underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\ Cu\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\right)}_{\text{Salicyl-Kupfer}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\ (C_{12}H_5)\,C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Parasalicyl}}$$

$$+ \underbrace{Cu_2O\,.\,(C_{12}H_5O_2)\,[C_2O_2]}_{\text{salicylsaures Kupferoxydul}},\ O + Cu$$

Ein Salicyl-Silber hat nicht rein dargestellt werden können. Man erhält zwar beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit saurem Salicyl-Kalium einen hellgelben Niederschlag, der muthmaasslich Salicyl-Silber ist, allein schon beim Abpressen wird derselbe grau und nach einiger Zeit völlig zersetzt. Beim Erwärmen des Niederschlags mit Wasser erfolgt die Zersetzung sogleich unter Abscheidung von metallischem Silber.

Salicyl-Acetoxyl: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\ C_4\,H_3\,O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ (Acetosalicyl). Es entsteht durch Behandlung von Salicylaldehyd mit Acetoxylchlorid. Beide lassen sich nach Cahours[1]) in der Kälte mischen, ohne auf einander einzuwirken, aber beim Erwärmen einer Mischung gleicher Volumina, die sich in einer später hermetisch zu verschliessenden Röhre befindet, entweicht eine reichliche Menge Salzsäuregas und die Mischung wird dickflüssiger. Schmilzt man nun die Röhre zu und erhitzt einige Stunden auf 100° C., so gesteht der Inhalt der Röhre beim langsamen Erkalten zu einer Masse schöner, bräunlich gefärbter Krystalle. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, erhält man das Salicyl-Acetoxyl in schönen Nadeln krystallisirt. Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Auch Aether nimmt nur wenig davon auf. — Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken energisch darauf ein und geben damit krystallisirbare Substitutionsproducte. Die Verbindung ist flüchtig und von grosser Beständigkeit; sie kann bei Rothglühhitze (?) über wasserfreien Baryt destillirt werden, ohne sich zu zersetzen (Cahours).

Das Salicyl-Acetoxyl ist isomer mit Cumarinsäure.

Zu ganz abweichenden Resultaten über das Verhalten des Acetoxylchlorids gegen Salicylaldehyd ist Schüler[2]) gelangt. Derselbe hat zunächst beobachtet, dass ganz reines Chloracetyl auf das Salicylaldehyd beim Erhitzen zwar einwirkt, dass man aber statt eines krystallinischen Productes eine braune schmierige Masse erhält. Fügt man jedoch der

[1]) Annalen der Chemie Bd. 108, S. 313.
[2]) Journal für prakt. Chemie Bd. 72, S. 258.

Mischung einige Tropfen Dreifach-Chlorphosphor hinzu, so tritt sogleich eine äusserst lebhafte Reaction ein und unter Selbsterhitzung entweicht eine reichliche Menge Chlorwasserstoff. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse. — Aehnlich wie Dreifach-Chlorphosphor, nur ungleich langsamer, wirkt nach Schüler phosphorige Säure.

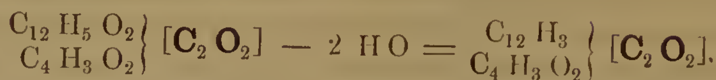
Das krystallinische Product, durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Chloracetyl und Chlorwasserstoff befreit, ist nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, woraus es in zolllangen, blendend weissen Prismen anschiesst, völlig rein. Doch hat es ungeachtet der grossen äusseren Aehnlichkeit eine andere Zusammensetzung wie das von Cahours nach obigem ähnlichen Verfahren erhaltene Salicyl-Acetoxyl. Schüler's unter einander sehr gut übereinstimmende Analysen geben im Mittel folgende procentische Zusammensetzung:

C — 73,25
H — 4,67
O — 22,08

aus welchen Zahlen derselbe die Formel: $C_{36} H_{14} O_8$ berechnet. Abgesehen davon, dass diese Zusammensetzung einen etwas complicirten und ungewöhnlichen Zersetzungsprocess voraussetzt, dass namentlich die von Schüler angenommene Bildung von Phosphoroxychlorid aus Dreifach-Chlorphosphor im vorliegenden Falle grosse Unwahrscheinlichkeit hat, so passt auch die gefundene procentische Zusammensetzung nicht gut (oder vielmehr zu gut) auf die Formel: $C_{36} H_{14} O_8$. Letztere verlangt nämlich 4,76 Proc. Wasserstoff, also etwas mehr, als die Analysen ergaben, während die besten Analysen stets $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Proc. Wasserstoff mehr geben und nicht selten sogar $^1/_2$ Proc mehr erhalten wird, als die Rechnung erheischt. Nimmt man hinzu, dass die in Rede stehende Verbindung jedenfalls eine schwer verbrennliche ist, und dass besonders bei der verhältnissmässig grossen Menge Substanz, welche Schüler jedesmal zur Verbrennung angewendet hat, leicht Spuren von Phenyloxydhydrat unverbrannt in das Chlorcalciumrohr übergehen, so lässt sich annehmen, dass Schüler etwas Kohlenstoff zu wenig und etwas Wasserstoff zu viel gefunden hat.

Unter dieser Voraussetzung stimmt mit der gefundenen procentischen Zusammensetzung die nach der Formel: $C_{18} H_6 O_4$ berechnete Zusammensetzung: 73,9 Proc. C, 4,11 Proc. H und 22,0 Proc. O besser überein, als es auf den ersten Blick erscheinen will. Wenn wirklich, wie ich vermuthe, die von Schüler aus Salicylaldehyd und Dreifach-Chlorphosphor enthaltendem Chloracetyl dargestellte Verbindung die Zusammensetzung: $C_{18} H_6 O_4$ hat, so unterscheidet sie sich von dem von Cahours gewonnenen Salicyl-Acetoxyl bloss durch den Mindergehalt der Elemente von 2 Atomen Wasser, und es würde anzunehmen sein, dass bei Schüler's Versuchen durch noch nicht ermittelte besondere Umstände das primär

gebildete Salicyl-Acetoxyl 2 At. Wasser ausgegeben und sich in die Verbindung: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_3 \\ C_4\,H_3\,O_2 \end{matrix}\right\} [C_2\,O_2]$ umgewandelt habe.



$$\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_5\,O_2 \\ C_4\,H_3\,O_2 \end{matrix}\right\} [C_2\,O_2] - 2\,HO = \left.\begin{matrix} C_{12}\,H_3 \\ C_4\,H_3\,O_2 \end{matrix}\right\} [C_2\,O_2].$$

Diese Zersetzung ist ganz analog der S. 253 besprochenen Umwandlung der wasserfreien Salicylsäure in das sogenannte Salicylid (die Lasylsäure-Salicylsäure).

Welche Umstände die abweichenden Resultate von Cahours und Schüler veranlasst haben, lässt sich ohne sorgfältige Wiederholung der Versuche nicht bestimmen. Jedenfalls waren die Verhältnisse nicht ganz dieselben. Cahours hat gleiche Volumina Salicylaldehyd und Chloracetyl, Schüler dagegen gleiche Aequivalente auf einander einwirken lassen. Letzterer wandte dreifach Chlorphosphor enthaltendes Chloracetyl an, ersterer vielleicht, da nach Schüler reines Chloracetyl ganz andere Zersetzungsproducte liefert, ein solches, welches mittelst fünffach Chlorphosphors dargestellt war und etwas Phosphoroxychlorid beigemengt enthielt, welches letztere die Zersetzung muthmaasslich in ähnlicher Weise einzuleiten vermag, wie dreifach Chlorphosphor. Auch findet sich, beiläufig bemerkt, in Schüler's Arbeit ein kleiner Widerspruch. Indem derselbe sein Product nach der Formel: $C_{36}\,H_{14}\,O_8$ zusammengesetzt betrachtet, interpretirt er versuchsweise die Bildung desselben durch folgende Gleichung: $2\,(C_{14}\,H_6\,O_4 + C_4\,H_3\,O_2\,Cl) + P\,Cl_3 = P\,O_2\,Cl_3 + 2\,H\,Cl + 2\,HO + C_{36}\,H_{14}\,O_8$. — Diese Gleichung setzt voraus, dass der Mischung von 2 Aeq. Salicylaldehyd und 2 Aeq. Chloracetyl 1 Aeq. dreifach Chlorphosphor beigemengt gewesen sei, während nach der ausdrücklichen Angabe nur einige Tropfen des letzteren hinzugefügt sind. Wenn die Menge des dreifach Chlorphosphors wirklich so beträchtlich war, wie jene Gleichung ausspricht, so würde sich die Wasserentziehung aus dem primär gebildeten Salicyl-Acetoxyl vielleicht aus der grossen Verwandtschaft des dreifach Chlorphosphors zum Wasser erklären lassen.

Die Eigenschaften der von Schüler dargestellten Verbindung: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_3 \\ C_4\,H_3\,O_2 \end{matrix}\right\} [C_2\,O_2]$ (?) sind folgende: Sie ist in Wasser ganz unlöslich und in kaltem Alkohol nur sehr wenig löslich. In siedendem Alkohol und kaltem Aether löst sie sich leicht und krystallisirt daraus in blendend weissen, zolllangen Prismen. Sie schmilzt bei 130°C., und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Auch bei stärkerem Erhitzen scheint sie nicht verändert zu werden. Die alkoholische Lösung zeigt beim Vermischen mit Eisenchlorid nicht die Reaction des Salicylaldehyds.

Kali, Natron und Ammoniak wirken nicht darauf ein, auch scheidet sie sich aus einer heissen alkoholischen Kalilauge beim Erkalten unverändert wieder ab. Concentrirte Salzsäure und Essigsäure verändern sie ebenfalls nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen unter

Entwickelung des Geruchs nach Salicylaldehyd. Wird nachher die Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so färbt sich das Filtrat mit Eisenchlorid intensiv violett. Ebenso wirkt eine concentrirte Chlorzinklösung bei längerem Kochen. Concentrirte heisse Salpetersäure oxydirt sie zu Pikrinsäure. Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert sie Salicylaldehyd.

Salicyl-Benzoxyl: $\left.\begin{matrix} {}^{p}C_{12}H_5O_2 \\ {}^{b}(C_{12}H_5)\ C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Diese Verbindung bildet sich nach Cahours[1]) durch Behandlung von Salicylaldehyd mit Chlorbenzoyl in ähnlicher Weise, wie vorhin beim Salicyl-Acetoxyl angegeben ist. Sie schiesst aus der alkoholischen Lösung in schönen Krystallen an und ist angeblich identisch mit demjenigen festen krystallinischen Product, welches bei der trockenen Destillation von Salicyl-Kupfer, in Salicylaldehyd gelöst, als ölige Flüssigkeit übergeht (s. S. 333). Dieses Product, das sogenannte Parasalicyl, dessen Identität mit jenem Salicyl-Benzoxyl ich a. o. O. bereits in Zweifel gezogen habe und von dem ich vermuthe, dass es das isomere

Salicyl-Saloxyl: $\left.\begin{matrix} {}^{p}C_{12}H_5O_2 \\ {}^{p}(C_{12}H_5)\ C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ sei, möge hier ausführlicher beschrieben werden.

Es ist schon S. 333 bemerkt, dass das ölige Destillat des Salicyl-Kupfers nach einiger Zeit das Parasalicyl in farblosen Krystallen absetzt. Man erhält noch mehr davon[2]), wenn man die ölige Mutterlauge mit schwacher Kalilauge gelinde erwärmt, worin sich das Salicylaldehyd mit gelber Farbe löst, und welche das Parasalicyl in Gestalt weisser Flocken ungelöst zurücklässt. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol, und krystallisirt daraus beim Verdunsten oder beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in farblosen, vierseitigen Prismen mit schiefwinkliger Zuschärfung. Es schmilzt bei 127° C. zu einer schwach gelblichen, klaren Flüssigkeit, die bei 95° C. wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Es sublimirt unter der Siedetemperatur, schon bei ungefähr 180° C., in farblosen Nadeln.

Gegen Alkalien verhält es sich indifferent und wird auch durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert. — Starke Salpetersäure oxydirt es zu Pikrinsäure. — Kalte concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein; erst beim Erwärmen löst es sich darin mit gelbrother Farbe und wird dann durch Wasser nicht wieder gefällt. Es entsteht hierbei eine Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz erzeugt. — Chlor und Brom erzeugen damit im Sonnenlichte oder beim Erwärmen unter Entwickelung von Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure krystallinische Substitutionsproducte.

---

[1]) A. a. O. — [2]) Ettling, Annalen der Chemie Bd. 53, S. 78.

Salicyl-Toluoxyl: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_5\,O_2 \\ (C_{14}\,H_7)\;C_2\,O_2 \end{matrix}\right\}$ $[C_2\,O_2]$[1]. Salicylaldehyd mischt sich mit dem gleichen Volumen Toluylsäurechlorid ohne Wärmeentwickelung und sonstige Reaction. Erst bei gelindem Erhitzen erfolgt lebhafte Einwirkung, und Chlorwasserstoff entweicht in reichlicher Menge. Wenn die Gasentwickelung aufhört, lässt man erkalten. Die Flüssigkeit erstarrt dann zu einer bräunlichen Masse, welche zwischen Fliesspapier abgepresst und durch Behandlung mit heisser Kalilauge vom unzersetzt gebliebenen Salicylaldehyd und Toluylsäurechlorid befreit wird. Das Ungelöste wird mit siedendem Wasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Die so dargestellte Verbindung bildet glänzende, farblose, zerreibliche Prismen, die bei wenig erhöhter Temperatur zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Sie ist unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in siedendem Wasser. In kochendem Alkohol löst sie sich in ziemlicher Menge, noch leichter in Aether. Sie wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht verändert und lässt sich sogar über festes Kalihydrat unverändert abdestilliren; Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure erzeugen damit krystallisirbare Substitutionsproducte (Cahours).

Salicyl-Cumoxyl: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_5\,O_2 \\ (C_{18}\,H_{11})\;C_2\,O_2 \end{matrix}\right\}$ $[C_2\,O_2]$. Cuminsäurechlorid verhält sich gegen Salicylaldehyd gerade so wie das Toluylsäurechlorid. Das auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung gereinigte Product bildet farblose, glänzende, leicht zerreibliche Prismen. Auch stimmt es mit jener in seinen Löslichkeitsverhältnissen und seinem sonstigen Verhalten nahe überein (Cahours).

Salicyl-Anisoxyl: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ (C_{14}H_7O_2)C_2O_2 \end{matrix}\right\}$ $[C_2\,O_2]$. Seine Darstellung geschieht mittelst Anissäurechlorids in derselben Weise wie bei den vorigen Verbindungen. Es scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung zuerst in meist gelblich gefärbten Krystallen ab, die jedoch durch Abpressen und Umkrystallisiren farblos werden. Seine Löslichkeitsverhältnisse und sein chemisches Verhalten sind nahezu dieselben, wie bei den vorigen Verbindungen (Cahours).

Abkömmlinge des Salicylaldhyds.

Chlor und Brom wirken auf das Salicylaldehyd insofern ähnlich wie auf das Benzoëaldehyd ein, als sie ihm ein Atom Wasserstoff entziehen, und substituirend an dessen Stelle treten, aber die resultirenden Producte sind durchaus verschieden von denjenigen, welche aus dem Benzoëaldehyd hervorgehen. Durch Einleiten von Chlor in Benzoëaldehyd entsteht Chlorwasserstoff und das nämliche Chlorid, welches aus der Benzoësäure

[1]) Cahours, a. a. O.

mittelst fünffach Chlorphosphors erhalten wird. Es ist in diesem Falle das eine selbständige Wasserstoffatom des Aldehyds, welches gegen Chlor ausgetauscht wird. Anders verläuft die Substituirung des Wasserstoffs durch Chlor bei dem Salicylaldehyd; nicht das selbständige Wasserstoffatom dieses Aldehyds, sondern eins der Wasserstoffatome des in allen Salicylverbindungen enthaltenen Oxyphenyls erfährt hier Vertretung durch Chlor; jenes eine Wasserstoffatom bleibt dabei ganz unberührt, und daher kommt es, dass das resultirende Chlorsalicylaldehyd, dessen Zusammensetzung wir durch die rationelle Formel: $\left.\left.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\atop H\right.\right\}[C_2O_2]$ ausdrücken, noch alle Eigenschaften des primären Salicylaldehyds theilt, während das scheinbar durch denselben Process entstehende Benzoxylchlorid gar keine Aehnlichkeit mehr mit dem Benzoëaldehyd hat. — Ganz analog ist das Verhalten des Salicylaldehyds gegen Brom.

Bei fortgesetzter Einwirkung jener beiden Haloide auf Salicylaldehyd kann darin noch ein zweites Wasserstoffatom substituirt werden. Auch diese weitere Substitution erstreckt sich auffallender Weise nicht auf das selbständige eine Wasserstoffatom, sondern auf ein zweites Wasserstoffatom des Oxyphenyls.

Das Verhalten des Salicylaldehyds gegen Salpetersäure ist dem gegen die genannten Haloide ganz analog, insofern dadurch Nitrosalicylaldehyd $\left.\left.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2\atop H\right.\right\}[C_2O_2]$ gebildet wird. In diesem Punkte stimmt auch das Benzoëaldehyd, woraus rauchende Salpetersäure Nitrobenzoëaldehyd: $\left.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}\atop H\right\}[C_2O_2]$ erzeugt, mit dem Salicylaldehyd überein.

Die genannten Abkömmlinge sollen hier der Reihe nach beschrieben werden.

Chlorsalicyl-Aldehyd.

Chlorsalicylige Säure[1]); früher auch Chlorsalicyl genannt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5ClO_4 = \left.\left.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2\atop H\right.\right\}[C_2O_2]$.

Das Chlorsalicyl-Aldehyd ist isomer mit dem allerdings noch nicht in reinem Zustande dargestellten Salicylsäurechlorid: $(C_{12}H_5O_2)[C_2O_2], Cl$, welches sich in seinen Eigenschaften und chemischem Verhalten dem Benzoësäurechlorid anreiht, während erstere Verbindung noch die Eigenschaften des primären Aldehyds besitzt.

1) Löwig, Annalen der Physik Bd. 36, S. 398. — Löwig und Weidmann, daselbst Bd. 46, S. 63. — Piria, Annalen der Chemie Bd. 30, S. 109.

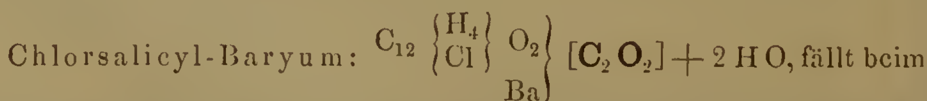
Leitet man trockenes Chlorgas in Salicylaldehyd, so wird dasselbe in reichlicher Menge absorbirt, und unter starker Erhitzung erfolgt eine lebhafte Entwickelung von Salzsäuregas. Die Flüssigkeit wird dabei gelb und erstarrt, wenn man sie nach beendeter Reaction abkühlt, zu einer gelblichen krystallinischen Masse, woraus man das Chlorsalicyl-Aldehyd durch Umkrystallisiren aus Alkohol in rechtwinkligen, perlmutterglänzenden Tafeln leicht rein erhält.

Es hat einen eigenthümlich aromatischen, nicht besonders angenehmen Geruch und pfefferartigen Geschmak, schmilzt unter 100° C. zu einem farblosen Liquidum und sublimirt leicht in blendend weissen Krystallblättchen. Bei stärkerem Erhitzen wird die geschmolzene Masse dunkler, und hinterlässt dann einen geringen kohligen Rückstand. Es verflüchtigt sich auch beim Kochen mit Wasser in reichlicher Menge. — Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, löst sich auch in kalter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Sein Dampf ist entzündlich und verbrennt mit grün gesäumter Flamme. Es vereinigt sich mit den Basen gerade wie das Salicylaldehyd zu salzartigen Verbindungen. Mit Ammoniakgas liefert es Chlorhydrosalicylamid und Wasser. — Chlor verwandelt es in Dichlorsalicylaldehyd.

Gleich dem Salicylaldehyd vereinigt sich auch das Chlorsalicyl-Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien. Es löst sich in einer concentrirten wässerigen Lösung derselben, besonders in der Wärme, leicht auf, und beim Erkalten scheidet sich das betreffende schwefligsaure Chlorsalicylaldehyd-Alkali in weissen, glänzenden Krystallen aus. Diese Verbindungen werden durch Kochen mit Wasser leicht zersetzt.

Chlorsalicyl-Kalium. Wird Kalium mit Chlorsalicyl-Aldehyd bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen, so erfolgt unter Feuererscheinung eine partielle Zersetzung und Abscheidung von Kohle. Löst man das Chlorsalicyl-Aldehyd in der geringsten Menge einer heissen wässerigen Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht, so krystallisirt daraus beim Erkalten das gebildete Chlorsalicyl-Kalium in rothen, strahlenförmig gruppirten Schuppen. Stärkere Säuren machen daraus das Chlorsalicyl-Aldehyd wieder frei.



Chlorsalicyl-Baryum: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O_2\\Ba\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + 2\,HO$, fällt beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als gelbes krystallinisches Pulver nieder. — Wird Chlorsalicyl-Aldehyd mit überschüssigem Barytwasser gekocht, darauf mit so viel Wasser versetzt, dass Alles in Lösung geht, und alsdann die Lösung in der Kälte mit Kohlensäure gesättigt, so scheiden sich aus der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit nach einiger Zeit kleine silberglänzende Krystalle ab, welche nach der von Löwig und Weidmann (a. a. O.) gegebenen

procentischen Zusammensetzung sich als eine Verbindung von 1 At. Chlorsalicyl-Baryum mit 1 Atom doppelt kohlensauren Baryt + 1 Atom Wasser betrachten lässt [1]).

Die alkoholische Lösung des Chlorsalicyl-Aldehyds fällt Bleisalze gelb, essigsaures Kupferoxyd grünlich gelb. Andere Salze sind nicht dargestellt.

Das Dichorsalicyl-Aldehyd: $C_{12}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, ist im reinen Zustande noch nicht dargestellt. Wird die wässerige Lösung des Salicylaldehyds mit kleinen Quantitäten Chlorwasser vermischt, so fällt nach Löwig und Weidmann das Chlorsalicylaldehyd in weissen Flocken nieder. Werden dieselben dann mit einem Ueberschuss von wässerigem Chlor behandelt, so färben sie sich erst gelb, dann roth und zuletzt schwarz, während die Flüssigkeit eine röthliche Farbe annimmt. Doch gelingt die vollständige Zersetzung der weissen Flocken auf diese Weise nicht. Wenn keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist, wird das überschüssige Chlor durch einige Tropfen Ammoniak entfernt, und darauf das Ganze mit Aether geschüttelt. Beim Verdampfen der abgenommenen ätherischen Lösung krystallisirt zuerst etwas gelb gefärbtes Chlorsalicylaldehyd aus, welches man entfernt, worauf die Mutterlauge beim weiteren Verdunsten unreines Dichlorsalicylaldehyd als rothe ölige Substanz hinterlässt, welche durch wiederholte gleiche Behandlung mit Aether und Alkohol von beigemengtem Chlorsalicylaldehyd noch mehr befreit werden kann.

Das so möglichst gereinigte Dichlorsalicylaldehyd ist ein rothes dickflüssiges Liquidum von stechendem Geruch, reizt die Augen zu Thränen, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur wenig mit rother Farbe löslich, löst sich in Kalilauge mit dunkelrother Farbe, und vereinigt sich mit Baryt zu einem in Wasser nur wenig mit rubinrother Farbe löslichen Salze.

Bromsalicyl-Aldehyd.

Bromsalicylige Säure [2]); Bromsalicyl.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5BrO_4 = C_{12}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}O_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Man

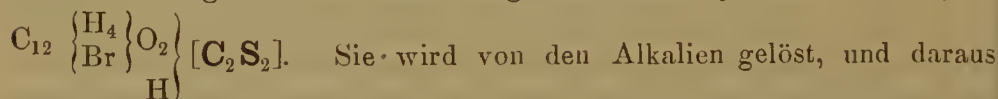
[1]) Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. 6, S. 229. Aus den in der Abhandlung gegebenen Zahlen berechnet sich indessen ein anderer Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, als Löwig und Weidmann daraus abgeleitet haben. Wahrscheinlich ist hier ein Druckfehler im Spiel, und wird die zur Verbrennung angewandte Substanz 0,268, statt wie angegeben 0,238, betragen haben.

[2]) Löwig, Löwig und Weidmann, Piria a. a. O. — Heerlein, Journal für prakt. Chemie Bd. 32, S. 65.

erhält dasselbe durch Einwirkung von nicht überschüssigem Brom auf Salicylaldehyd. Uebergiesst man letzteres in einem Becherglase mit Brom, so erhitzt sich die Mischung, und Bromwasserstoff entweicht in Menge. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es schiesst daraus in kleinen farblosen Nadeln an (Piria). Nach Heerlein, welcher die Verbindung auf die Weise dargestellt hat, dass er die alkoholische Lösung des Salicylaldehyds mit Brom versetzte, dem Gemisch sogleich viel kaltes Wasser zufügte, und den niederfallenden harzartigen Körper in Alkohol löste, sind die beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung sich absetzenden Krystalle gelblich gefärbt, und erscheinen unter dem Mikroskop als quadratische Säulen.

Es hat einen benzoëartigen Geruch, schmilzt im Wasserbade zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, lässt sich unzersetzt sublimiren, und auch durch Kochen mit Wasser verflüchtigen. In seinen Löslichkeitsverhältnissen, ferner in seinem Verhalten gegen die sauren schwefligsauren Alkalien und gegen die Alkalien, wie gegen Baryt und Ammoniak verhält es sich dem Chlorsalicylaldehyd ganz analog. Die Salze der Alkalien sind in Wasser weniger leicht löslich, als die der Chlorverbindung.

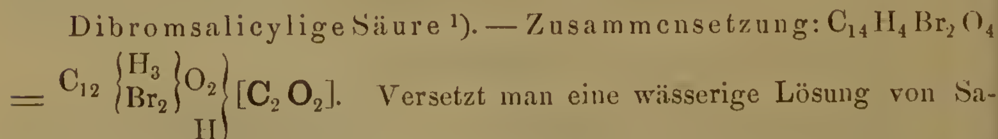
Eine heisse, etwas Ammoniak enthaltende Lösung des Bromsalicylaldehyds wird durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag ist ein brauner, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher amorpher Körper. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt, hat die Verbindung die Zusammensetzung des Bromsalicyl-Schwefelaldehyds:



$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2S_2]$. Sie wird von den Alkalien gelöst, und daraus durch Säuren unter Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff gefällt, schmilzt etwas über 100° C., ist aber nicht unzersetzt sublimirbar.

Dibromsalicyl-Aldehyd.

Dibromsalicylige Säure [1]). — Zusammensetzung: $C_{14}H_4Br_2O_4$



$= C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Versetzt man eine wässerige Lösung von Salicylaldehyd so lange tropfenweise mit Brom, als noch die Farbe des letzteren verschwindet, so entsteht sogleich ein weisser, krystallinisch flockiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen im Wasserbade zusammenschmilzt. Wird die während des Erkaltens wieder fest gewordene Masse mit heissem Alkohol behandelt, so krystallisirt beim freiwilligen

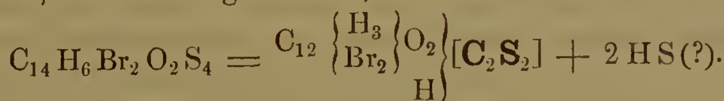
---

1) Löwig und Weidmann; Heerlein a. a. O.

Verdunsten zuerst Dibromsalicyl-Aldehyd, später Bromsalicyl-Aldehyd aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man es rein. — Statt der wässerigen Lösung des Salicylaldehyds wendet man noch zweckmässiger eine alkoholische Lösung an.

Das Dibromsalicyl-Aldehyd krystallisirt in langen, gelben Nadeln, schmilzt unter 100° C., und ist im Uebrigen der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Durch Behandlung mit überschüssigem Brom im Sonnenlichte und unter Erwärmen entsteht ein bromreicheres Product, wahrscheinlich die dreifach gebromte Verbindung.

Wird Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des Dibromsalicyl-Aldehyds, welche zuvor mit etwas Ammoniak versetzt ist, einige Stunden lang eingeleitet, und dann Wasser hinzugefügt, so fällt eine braune harzige Masse nieder, welche sich in Alkohol wieder löst. Der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung zurückbleibende braunrothe Körper hat, bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung:



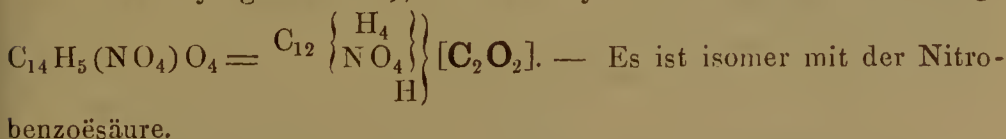
$$C_{14}H_6Br_2O_2S_4 = \left.\left.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}O_2\right.\atop H\right\}[C_2S_2] + 2\,HS(?).$$

Das Dibromsalicyl-Aldehyd verbindet sich wie die primäre Verbindung mit Salzbasen.

Jodsalicyl-Aldehyd sublimirt nach Löwig beim Erhitzen von Chlorsalicylaldehyd mit Jodkalium als dunkelbraune, leicht schmelzbare Masse, die sich dem Chlorsalicylaldehyd ähnlich verhält.

Nitrosalicyl-Aldehyd.

Nitrosalicylige Säure[1]), Nitrosalicylid. — Zusammensetzung:



$$C_{14}H_5(NO_4)O_4 = \left.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}\atop H\right\}[C_2O_2].$$ — Es ist isomer mit der Nitrobenzoësäure.

Das Salicylaldehyd löst sich in mässig starker Salpetersäure beim gelinden Erwärmen ohne Gasentwickelung auf. Die Lösung setzt beim Erkalten Nitrosalicylaldehyd als gelblich weisse krystallinische Masse ab; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man es in goldgelben zarten Nadeln.

Es ist fast geruchlos, schmeckt anfangs wenig, hintennach kratzend und reizt dann zum Husten, schmilzt beim Erwärmen, sublimirt in höherer Temperatur nur zum Theil unzersetzt. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Diese Lösungen färben die Haut gelb. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es zu Pikrinsäure oxydirt.

Wie das Salicylaldehyd vereinigt sich auch die Nitroverbindung mit den sauren schwefligsauren Alkalien. Das Natrondoppelsalz

[1]) Löwig, Löwig und Weidmann, Heerlein a. a. O.

krystallisirt aus der warm bereiteten Auflösung des Nitrosalicylaldehyds in saurem schwefligsaurem Natron beim Erkalten in zusammengewachsenen goldgelben Nadeln. Es ist in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Die correspondirende Kaliverbindung ist dem Natronsalz ganz ähnlich, nur etwas löslicher. Die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Ammoniak ist nicht krystallisirt erhalten (Bertagnini).

Die Nitrosalicylmetalle sind gelb oder rothgelb gefärbt. Sie verpuffen beim Erhitzen. Die Kalium- und Natriumverbindung, durch Auflösen des Nitrosalicylaldehyds in Kali- oder Natronlauge erhalten, krystallisiren beim Verdunsten der Lösungen in kleinen Nadeln, die sich in Alkohol, aber nicht in Aether lösen.

Nitrosalicyl-Baryum: $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2\\Ba\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Wird Nitrosalicylaldehyd in verdünntem Barytwasser gelöst, so erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, welche, nach Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure zur Trockne verdampft, jenes Salz hinterlässt. Es löst sich leicht in Wasser auf, und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösung als rothgelbe, blätterig krystallinische Substanz.

Die wässerige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen dunkelgelben Niederschlag (ein stark basisches Salz), mit essigsaurem Kupferoxyd eine hellgrüne Fällung. Durch Eisenchloridlösung wird sie kirschroth gefärbt.

Im Zusammenhange mit der Salicylsäure und dem Salicylaldehyd möge hier noch der ihnen zugehörende Alkohol, das Saligenin, nebst dem Saliretin beschrieben werden.

Saligenin.

Salicylalkohol. Ist im Jahre 1845 von Piria [1]) entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_8O_4 = \left.\begin{matrix}{}^{p}C_{12}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O \,.\, HO$. Wie alle Alkohole enthält auch das Saligenin zwei selbstständige, durch andere Elemente, namentlich durch Sauerstoff leicht ersetzbare Wasserstoffatome und daneben dasselbe Oxyphenylradical, dem wir in allen Salicylverbindungen begegnen.

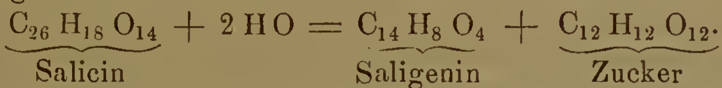
Das Saligenin ist eine feste, in Wasser lösliche Substanz, und krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln, welche sich fettig anfühlen, oft auch in weissen, undurchsichtigen Massen, welche aus schillernden ausserordentlich glänzenden Nädelchen bestehen. Es bedarf 15 Thle. Wasser von 22° C. zur Lösung, wird aber von siedendem Wasser fast in jedem Verhältnisse gelöst; auch in Alko-

1) Annalen der Chemie Bd. 56, S. 35.

hol und Aether ist es sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung ist etwas dickflüssig, und schäumt beim Umrühren wie eine Seifenlösung. Sie wird durch Eisenoxydsalze stark indigblau gefärbt. Diese Farbe wird durch Säuren und durch Erhitzen zerstört. Die alkoholische und ätherische Lösung des Saligenins wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Es schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche bei 82° C. krystallinisch erstarrt. Beim anhaltenden Erhitzen auf 100° C. sublimirt es langsam in sehr feinen, weissen, stark glänzenden Blättchen; stärker erhitzt, erleidet es Zersetzung.

Zur Darstellung des Saligenins dient das Salicin, ein zu den Glucosiden zählender Körper, welcher in grosser Menge in der Weide und Pappel enthalten ist. Das Salicin plus den Elementen von zwei Atomen Wasser, hat die Zusammensetzung von 1 Atom Saligenin und 1 Atom Zucker, und spaltet sich in die beiden letztgenannten Körper unter Aufnahme von Wasser sowohl beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, wie durch Digeriren mit Emulsin.



$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}.$$

Die Darstellung des Saligenins aus dem Salicin mittelst verdünnter Säuren ist nicht sehr zweckmässig und ergiebig, weil diese leicht eine weitere Zersetzung des Saligenins in Saliretin bewirken. Will man auf diese Weise das Saligenin darstellen, so darf man die wässerige mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösung des Salicins nicht kochen, sondern nur so weit erwärmen, bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt. Man unterbricht dann die Operation, sättigt die Säure mit kohlensaurem Kalk, und zieht aus der filtrirten wässerigen Lösung, welche jetzt Eisenoxydsalze intensiv blau färbt, das Saligenin durch Schütteln mit Aether aus. Es bleibt beim Verdampfen des Aethers in perlmutterglänzenden Krystallen zurück.

Zweckmässiger bewirkt man die Zerlegung des Salicins mittelst des Emulsins der süssen Mandeln. Die Zersetzung geschieht hier durch sogenannte Contactwirkung in analoger Weise, wie die des Amygdalins. Man bereitet sich dazu das Emulsin nach Bull[1]) am besten auf folgende Weise.

Die fein zerstossenen süssen Mandeln werden durch Auspressen von ihrem Oel befreit, dann mit dem doppelten Gewicht Wasser zu einer Emulsion angerührt, der Rückstand stark gepresst, nochmals mit der halben Gewichtsmenge Wasser auf gleiche Weise behandelt, und wieder ausgepresst. Die Emulsion lässt man in einem lose bedeckten geeigneten Gefässe bei einer Temperatur von 20° bis 25° C. ruhig stehen. Schon nach 12 Stunden hat sich ein gelblich weisses, an der Oberfläche oft röthlich gefärbtes Coagulum an die Oberfläche begeben. Man filtrirt

[1]) Annalen der Chemie Bd. 69, S. 146.

nach etwa zwei Tagen die hellgelbe wässerige Flüssigkeit ab, und vermischt sie mit dem doppelten Volumen 85grädigen Alkohols. Das dadurch ausgefallte Emulsin wird auf ein Filter gebracht, mit Alkohol von der gleichen Stärke und zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen, und schliesslich, nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier, im Vacuum über Schwefelsäure, zu einer dünnen Lage ausgebreitet, getrocknet. Man erhält so aus einem Pfund süsser Mandeln gegen 6 Gramme Emulsin als weisse bröckliche, undurchsichtige, in Wasser lösliche Masse.

Von diesem Emulsin fügt man 3 Thle. zu einer Mischung von 50 Thln. feingepulvertem Salicin mit 200 Thln. Wasser, schüttelt das Gemisch in einer Flasche tüchtig durch, und lässt das Ganze 12 Stunden lang bei einer Temperatur, welche 40° C. nicht übersteigen darf, ruhig stehen. Das Salicin geht dabei allmälig in Lösung und ist nach jener Zeit vollständig in Saligenin und Traubenzucker umgewandelt. Da die Wassermenge dieser Flüssigkeit nicht hinreicht, um alles gebildete Saligenin in Lösung zu erhalten, so findet sich ein grosser Theil desselben in Gruppen von kleinen rhombischen Tafeln krystallinisch ausgeschieden. Der in der abgegossenen Flüssigkeit noch gelöste Theil wird durch mehrmals wiederholtes Schütteln mit dem gleichen Volumen Aether ausgezogen und bleibt nach dem Verdunsten desselben als weisse blättrig krystallinische, perlmutterglänzende, dem Cholesterin ähnliche Masse zurück. Durch Auspressen des Products und wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig siedendem Wasser erhält man das Saligenin vollkommen rein.

Anstatt des Emulsins könnte man auch unmittelbar eine Emulsion von süssen Mandeln anwenden, doch erschweren das fette Mandelöl und das Caseïn derselben die Reindarstellung des Saligenins und beeinträchtigen wesentlich die Ausbeute.

Verwandlungen des Saligenins. Unter dem Einfluss verschiedener Oxydationsmittel verwandelt sich das Saligenin in sein Aldehyd, das oben beschriebene Salicylaldehyd; besonders leicht bewirken diese Oxydation: die Chromsäure in wässeriger Lösung, Silberoxyd, und Platinmohr bei Gegenwart von atmosphärischer Luft. Zerreibt man Saligenin mit Platinmohr in einem Mörser, so entwickelt sich sofort der charakteristische Geruch nach Salicylaldehyd, und dieses geht bei längerer Berührung mit Platinmohr zuletzt in Salicylsäure über. Quecksilberoxyd ist ohne Wirkung darauf. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure erhält man statt Salicylaldehyd Ameisensäure und Kohlensäure.

Es wird durch Kochen mit Kalilauge allmälig in eine harzartige Materie verwandelt, welche sich auf Zusatz von Säuren ausscheidet. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es unter Wasserstoffgasentwicklung in Salicylsäure verwandelt. Es löst sich in Ammoniak; diese Lösung färbt sich in einigen Stunden grün. Auf Zusatz von Säuren geht die grüne Farbe in Rosenroth über. Durch Kochen verschwindet die grüne Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein.

Concentrirte Schwefelsäure ertheilt dem Saligenin eine intensiv rothe Farbe, ähnlich der, welche durch Einwirkung der Säure auf Salicin entsteht. Verdünnte Schwefelsäure, überhaupt verdünnte Säuren verwandeln es beim Erhitzen, und zwar viel schneller als das Salicin in Saliretin: $C_{14}H_6O_2$. — Concentrirte heisse Salpetersäure oxydirt es unter Kohlensäureentwickelung leicht zu Pikrinsäure. Verdünnte Salpetersäure färbt sich damit schon in der Kälte dunkelroth unter Bildung kleiner Oeltropfen und eines harzigen Körpers. Nach Zusatz von Wasser tritt der Geruch nach Salicylaldehyd deutlich hervor. Gleichzeitig bildet sich, wie es scheint, Salicylsäure.

Es ist schon zuvor bemerkt, dass Saligenin beim Erhitzen über 100° C. sich zersetzt. Dabei entsteht Wasser, wohl durch Bildung von Saliretin, und durch partielle Oxydation bei Zutritt der Luft auch Salicylaldehyd. Bei 140° bis 150° C. wird die geschmolzene Masse schmierig und erstarrt beim Erkalten sehr langsam. Bei längerer Einwirkung der Hitze verwandelt es sich in eine durchsichtige, harzartige bernsteingelbe Masse, welche alle Eigenschaften des Saliretins besitzt.

Chlor wirkt auf Saligenin sehr leicht ein, und erzeugt damit Salzsäure und eine gelbe harzartige, bald roth werdende und endlich krystallinisch erstarrende Materie, welche bei längerer Einwirkung des Chlors wieder flüssig wird. Aehnlich wirkt Brom. — In wässeriger Lösung wird das Saligenin durch Chlor ebenfalls leicht zerstört, als Hauptzersetzungsproduct erhält man Trichlorphenylsäure.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, aus dem Saligenin eine der Aetherschwefelsäure analoge Säure, noch auch zusammengesetzte Aether darzustellen. Die Bildung der ersteren mag wohl der Umstand erschweren, dass das Saligenin unter dem Einfluss von Säuren so leicht in Saliretin übergeht. Bezüglich des letzteren ist zwar von Limpricht versucht, den Aether der Benzoësäure durch Behandlung des Saligenins mit Chlorbenzoyl darzustellen, doch bleibt die Zusammensetzung des Products noch durch die Analyse festzustellen.

Das Saligenin scheint sich mit Kali zu verbinden, denn aus der wässerigen, mit Kali versetzten Lösung desselben lässt sich durch Aether kein Saligenin mehr ausziehen, wohl aber wieder, nachdem man das Alkali durch eine Säure neutralisirt hat.

Die wässerige Lösung des Saligenins fällt die neutralen Salze der alkalischen Erden, ferner von Blei-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxyd nicht. Basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt damit einen sehr geringen Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung.

Chlorsaligenin.

Zusammensetzung: $C_{14}H_7ClO_4 = \left.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O \cdot HO$. Das gechlorte Saligenin befindet sich vielleicht unter den bei der Einwirkung

von Chlor auf Saligenin zuerst auftretenden Producten, doch ist es aus diesen nicht abgeschieden. Nach Piria [1]) erhält man es aber leicht, wenn man einen Strom von Chlorgas durch einen Brei von 4 Thln. Wasser und 1 Thl. feingepulvertem Salicin hindurchgehen lässt, wobei die Flüssigkeit bald klar wird, dann sich orangegelb färbt, und zuletzt einen perlmutterglänzenden krystallinischen Niederschlag von Chlorsalicin: $C_{26}H_{17}ClO_{14}$, in reichlicher Menge abscheidet, und wenn man diese, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Verbindung mit Emulsin in gleicher Weise, wie oben beim Saligenin angegeben, behandelt. Durch Umkrystallisiren des Products aus heissem Wasser gewinnt man das Chlorsaligenin in sehr schönen, vollkommen farblosen rhombischen Tafeln. Es hat überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit dem Saligenin, löst sich wie dieses leicht in Wasser, Alkohol und Aether, bläut Eisenoxydsalze und wird durch Säuren verharzt. Durch eine Reaction jedoch lässt es sich leicht von jenem unterscheiden. Während nämlich das Saligenin durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt wird, ertheilt das Chlorsaligenin der Säure eine sehr schöne und intensiv grüne Farbe.

Ein Dichlorsaligenin hat Piria aus dem Dichlorsalicin nur in sehr geringer Menge erhalten.

Saliretin.

Zusammensetzung: $C_{14}H_6O_2$. Das Saliretin steht zum Saligenin bezüglich seiner empirischen Zusammensetzung in dem nämlichen Verhältnisse wie das Aethylen zum Alkohol, und wird auch wie dieses aus seinem Alkohol durch Wasserentziehung gewonnen. Es bedarf dazu jedoch nicht wie beim Aethylen der concentrirten Schwefelsäure, sondern schon verdünnte Säuren bewirken jene Zersetzung sehr leicht. Es ist überhaupt fraglich, ob das Saliretin auch hinsichtlich seiner rationellen Zusammensetzung zum Saligenin in derselben Relation steht, wie das Aethylen zum Aethylalkohol. Eine solche Annahme wird durch keine Thatsache unterstützt. Auch ist das Saliretin bis jetzt noch gar nicht einmal im reinen Zustande erhalten.

Man erhält das Saliretin [2]) sowohl aus dem Saligenin, wie aus dem Salicin selbst, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, und zwar desto reiner, je verdünnter die Säure ist. Das gebildete Saliretin sammelt sich dabei auf der Oberfläche der Flüssigkeit als weisse oder gelbliche harzartige Materie an. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, und lässt sich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser reinigen. Durch längeres Erhitzen in trockenem Luft-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 56, S. 60.

[2]) Piria, Annalen der Chemie, Bd. 30, S. 178. — Liebig, daselbst S. 186. — Gerhardt, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 7, S. 215. — Roser, Annalen der Chemie, Bd. 74, S. 184.

strome vom Wasser befreit, bildet es eine feste, leicht schmelzbare, harzartige Masse, in welcher Gerhardt 76,5 Proc. C, 6,3 Proc. H und 17,2 Proc. O gefunden hat, während die Formel: $C_{14} H_6 O_2$, 79,2 Proc. C, 5,7 Proc. H und 15,2 Proc. O verlangt. Piria's Analysen differiren noch mehr von letzterer Zusammensetzung.

Nach Roser bildet sich das Saliretin auch beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas in eine alkoholische Lösung von Salicin. Dieselbe färbt sich dabei prächtig purpurroth und lässt auf Zusatz von Wasser Saliretin oder wenigstens eine Substanz als rothes Pulver fallen, welche sich wie Saliretin verhält.

Das Saliretin wird von wässerigen Alkalien gelöst und durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, als weisse, gallertartige Substanz wieder gefällt. — Es liefert beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure kein Salicylaldehyd. Durch Schwefelsäure wird es blutroth gefärbt; es liefert bei der trockenen Destillation Phenyloxydhydrat. Starke heisse Salpetersäure verwandelt es zunächst in ein gelbes Harz, welches sich später löst. Die Lösung enthält wahrscheinlich Pikrinsäure (Piria). — Bemerkenswerther Weise giebt das Saliretin nicht wie das Salicin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil, sondern eine gelbe, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse (Hofmann).

Kresotinsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{16} H_7 O_5 = HO . (C_{14} H_7 O_2) [C_2 O_2], O$.

Sie bildet das zweite Glied der mit der Salicylsäure beginnenden Reihe homologer Säuren und ist der Salicylsäure ausserordentlich ähnlich. Sie ist bis jetzt in der Natur noch nicht angetroffen, sondern nur künstlich aus dem Kresyloxydhydrat[1]) durch Auflösen von Natrium in einem Kohlensäurestrom erhalten. Das Verfahren ist ganz das nämliche, wie S. 248 bei der analogen Darstellung der Salicylsäure beschrieben wurde.

Die Kresotinsäure krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung beim langsamen Erkalten in schönen, grossen und meist noch besser ausgebildeten Prismen, als die Salicylsäure. Sie ist in kaltem Wasser noch etwas schwerer löslich als diese, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid genau so intensiv violett gefärbt wie die Salicylsäure. Sie schmilzt bei 153° C., erstarrt wieder bei 144° C. Wendet man zur Darstellung der Kresotinsäure statt des reinen, bei 203° C. siedenden Kresyloxydhydrats ein Product an, welches Phenyloxydhydrat enthält, z. B. das käufliche Kreosot, so resultirt bei obiger Behandlung mit Natrium und Kohlensäure eine Salicylsäure enthaltende Kresotinsäure, welche je nach der Mischung einen mehr oder weniger niederen Schmelzpunkt hat, als der der reinen Kresotinsäure ist. Selbst

---

[1]) Kolbe und Lautemann, Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 203.

ein Gemisch von 1 Thl. Kresotinsäure und 4 Thln. Salicylsäure schmilzt bei noch tieferer Temperatur, nämlich bei 145° C.

Diese Erscheinung erinnert ganz an die bei dem Gemische fetter Säuren gemachten Beobachtungen (vergl. Bd. I, S. 939). Uebrigens unterscheiden sich die Glieder der Salicylsäurereihe von den höheren Gliedern der Reihe der fetten Säuren dadurch, dass der Schmelzpunkt nicht wie bei diesen mit dem Kohlenstoffgehalt zu-, sondern abnimmt.

Wie die Salicylsäure beim Erhitzen mit Aetzbaryt in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat zerfällt, so spaltet sich unter gleichen Verhältnissen die Kresotinsäure in Kohlensäure und Kresyloxydhydrat.

Die Kresotinsäure ist isomer mit der Anissäure, dem salicylsauren Methyloxyd, der Mandelsäure und der Oxyphenylessigsäure (Heintz's Phenoxacetsäure). Die beiden letzteren sollen im Anschlusse an die Kresotinsäure hier beschrieben werden.

Mandelsäure.

Bittermandelöl-Ameisensäure [1]). Diesen Namen führt die schön krystallisirende Säure, in welche sich das Benzoëaldehyd beim Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure verwandelt, und welche sowohl hinsichtlich dieser Bildungsweise, wie auch ihrer Zusammensetzung zum Benzoëaldehyd in demselben Verhältnisse steht, wie die Milchsäure zum Essigaldehyd. Viele Chemiker nehmen an, dass die Mandelsäure Benzoëaldehyd und Ameisensäure präexistirend enthalte; nachdem jedoch erkannt ist, dass die analoge Milchsäure nicht eine Verbindung von Aldehyd und Ameisensäure ist, sondern nur die Bestandtheile dieser beiden Stoffe enthält, und dass sie in Wirklichkeit Oxypropionsäure ist, darf man wohl mit Recht auch der Mandelsäure eine analoge Constitution zuschreiben.

Sie würde in diesem Sinne als Oxytoluylsäure, und als wirkliches Homologon der Oxybenzoësäure zu betrachten sein, von der isomeren Kresotinsäure aber sich bei sonst gleicher Constitution nur dadurch unterscheiden, dass sie Oxytolyl: $({}_tC_{14}H_7O_2)$, diese dagegen Oxykresyl: $({}_kC_{14}H_7O_2)$ enthält. Demgemäss würde die

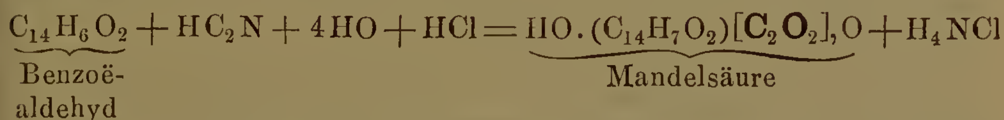
Zusammensetzung der Mandelsäure: $HO . C_{16}H_7O_5$ durch die rationelle Formel: $HO . {}_tC_{14}H_7O_2)[C_2O_2], O$ auszudrücken sein.

Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln von ziemlich saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack und schwachem Geruch nach süssen Mandeln. Sie schmilzt bei gelindem Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen, gummiartigen Masse erstarrt. Von Wasser, Alkohol und Aether wird sie fast in jeder Menge aufgenommen. Durch diese grosse Löslichkeit in Wasser unterscheidet

1) Winkler, Annalen der Chemie Bd. 18, S. 310. — Liebig, daselbst Bd. 18, S. 319. — Wöhler, daselbst Bd. 66, S. 238.

sie sich wesentlich von der muthmaasslich homologen Oxybenzoësäure. Sie lässt sich nicht unverändert destilliren.

Man gewinnt die Mandelsäure leicht durch Erhitzen und Eindampfen einer Mischung von 20 Theilen concentrirtem Bittermandelwasser und 1 Theile starker Salzsäure im Wasserbade. Wenn alle Salzsäure verdampft ist, wird der gelbe salzartige Rückstand, ein Gemenge von Salmiak und Mandelsäure mit kaltem Aether behandelt, welcher letztere auszieht und beim Verdunsten als gelbe krystallinische Masse hinterlässt. Dieselbe ist noch nicht rein; sie wird in Wasser gelöst und mit etwas Thierkohle entfärbt. Die klare Lösung lässt dann beim Verdampfen die reine Mandelsäure als weisse feste Masse zurück, die man aus Aether umkrystallisirt. — Zur Darstellung grösserer Mengen Mandelsäure wird man am besten wohl das käufliche Bittermandelöl verwenden, und dieses nach Zusatz von Blausäure und einer angemessenen Menge verdünnter Salzsäure auf gleiche Weise behandeln. Obige Bildung erfolgt nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoë-aldehyd}} + HC_2N + 4HO + HCl = \underbrace{HO.(C_{14}H_7O_2)[C_2O_2],O}_{\text{Mandelsäure}} + H_4NCl$$

Man kann die Mandelsäure auch aus dem Amygdalin erhalten, durch Auflösen in rauchender Salzsäure bei gelinder Wärme. Die Lösung färbt sich dabei bald gelb und braun, und scheidet beim stärkeren Erhitzen eine grosse Menge eines amorphen schwarzbraunen pulverigen Körpers ab. Die abfiltrirte braune Flüssigkeit, im Wasserbade abgedampft, hinterlässt eine schwarzbraune syrupartige Masse, woraus Aether die Mandelsäure auszieht (Wöhler).

Die Mandelsäure erleidet bei stärkerem Erhitzen eine Zersetzung, sie bräunt sich und giebt Dämpfe aus, deren Geruch an Hyacinthen und Weisdornblüthen erinnert; etwas Kohle hinterbleibt. — Wird ihre Auflösung in starker Salzsäure zum Kochen erhitzt und nimmt sie dabei eine höhere Temperatur als 100° C. an, so erleidet ein Theil der Mandelsäure eine merkwürdige Veränderung. Sie wird nämlich amorph und löst sich dann zwar noch in einer kleinen Menge Wasser, wird aber durch Zusatz von mehr Wasser als schweres, gelbliches, geruchloses Oel gefällt. — Sie wird von Schwefelsäure gelöst; die Lösung entwickelt bei gelindem Erwärmen Kohlenoxydgas. — Beim Kochen mit Salpetersäure entweicht Kohlensäure nebst salpetriger Säure, und beim Erkalten krystallisirt Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure aus.

Die Mandelsäure zerfällt beim Kochen der wässerigen Lösung mit Braunstein in Kohlensäure und Benzoëaldehyd. — Beim Einleiten von Chlorgas in ihre wässerige Lösung scheidet sich anfangs ein ölartiger Körper vom Geruch des Chlorbenzoyls aus. Wird die mit Kalilauge versetzte Lösung so lange mit Chlor behandelt, bis das gebildete Oel wieder verschwunden ist, so bilden sich benzoësaures und kohlensaures Kali.

Mandelsaure Salze. Die Mandelsäure ist eine einbasische Säure; ihre Salze sind wenig (von Winkler) untersucht, sie reagiren neutral.

Das mandelsaure Kali wird am besten durch unvollständige Neutralisation von kohlensaurem Kali mit Mandelsäure dargestellt und hernach aus der zur Trockne verdampften Salzlösung mit Alkohol ausgezogen. Es hinterbleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als weisse, leicht zerreibliche, seideähnliche Masse, schmeckt mild, kaum salzig, sehr schwach nach süssen Mandeln. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, verhält sich beim Erhitzen wie die freie Säure.

Mandelsaures Ammoniumoxyd, durch Uebersättigen der freien Säure mit Ammoniak und Verdunstung dargestellt, krystallisirt schwierig und hinterbleibt gewöhnlich als gelblich weisse Masse, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Mandelsaurer Baryt wird durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, krystallisirt leicht in kleinen, ziemlich harten Nadeln, löst sich weniger leicht in Wasser als das Kalisalz. — Auch das Magnesiasalz krystallisirt leicht.

Mandelsaures Bleioxyd fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd, als weisses, fein krystallinisches Pulver nieder. Ist in Wasser kaum löslich. Bei trockener Destillation giebt es viel Benzoëaldehyd aus.

Mandelsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{16}H_7O_5$, fällt aus Kupfervitriollösung durch Zusatz von mandelsaurem Kali als feines hellblaues Pulver nieder; ist in Wasser und Alkohol kaum löslich, liefert bei trockener Destillation Benzoëaldehyd.

Mandelsaures Silberoxyd: $AgO . C_{16}H_7O_5$, schlägt sich beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit mandelsaurem Ammoniak als schwerer, weisser, fein krystallinischer Niederschlag zu Boden, ist in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in harten glänzenden Blättern, die sich am Licht schwärzen.

Oxyphenylessigsäure.

Diese der Kresotinsäure und Mandelsäure ebenfalls isomere Säure ist unlängst von Heintz[1]) entdeckt, und von ihm Phenoxacetsäure genannt.

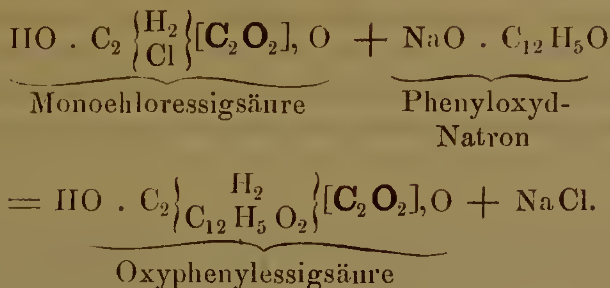
Zusammensetzung: $HO . C_{16}H_7O_5 = HO . C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2] . O.$

Sie ist, wie letztere Formel ausspricht, eine Essigsäure, in deren Radical ein Atom Oxyphenyl die Stelle von einem Atom Wasserstoff vertritt,

---

1) Annalen der Physik Bd. 109, S. 489.

und entsteht aus der Monochloressigsäure durch Behandlung mit Phenyloxyd-Natron nach folgender Gleichung:



$$HO \cdot C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O + NaO \cdot C_{12}H_5O$$

Monochloressigsäure — Phenyloxyd-Natron

$$= HO \cdot C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O + NaCl.$$

Oxyphenylessigsäure

Man löst nach Heintz 14,5 Grm. Natrium in 200 Grm. reinem Phenyloxydhydrat, versetzt das nach dem Erkalten erstarrte Phenyloxyd-Natron mit 28 Grm. Monochloressigsäure, und erwärmt die Mischung anfangs gelinde, zuletzt längere Zeit auf 150° C. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird beim Erkalten dickflüssig und erhärtet zuletzt. — Bei Anwendung der Substanzen in dem angegebenen Verhältnisse bleibt die gebildete Oxyphenylessigsäure an Natron gebunden, und geht daher bei Behandlung des Products mit Wasser in wässerige Lösung, welche schwach alkalisch reagirt. Aus dem dabei ausgeschiedenen, sehr dunkel gefärbten Phenyloxydhydrat nimmt Wasser bei wiederholtem Schütteln noch mehr davon auf. Aus den gemischten wässerigen Lösungen scheidet sich beim Stehen noch eine ziemliche Menge unreines Phenyloxydhydrat ab. Letzteres wird entfernt, und die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Auf Zusatz von Salzsäure zu dem in wenig Wasser gelösten Salz scheidet sich unreine Oxyphenylessigsäure als braunes Oel ab, woraus man die Säure nach wiederholtem Behandeln mit lauwarmem Wasser und Verdunsten in langen, sehr dünnen, seideglänzenden Nadeln erhält, welche in heissem Wasser zu einem schweren Oel schmelzen. Dieses Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich. Von siedendem Wasser erfordert sie etwa 80 Thle., Alkohol und Aether lösen sie leicht. Bei anhaltendem Erhitzen im Wasserbade verflüchtigt sie sich langsam und sublimirt in feinen Nadeln.

Oxyphenylessigsaure Salze. Die Oxyphenylessigsäure ist eine einbasische Säure; sie treibt mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Oxyphenylessigsaures Natron: $NaO \cdot C_{16}H_7O_5 + HO$, erhält man am besten durch Uebersättigen der Säure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen zur Trockne und Behandlung des Salzrückstandes mit kochendem absoluten Alkohol. Es krystallisirt beim Erkalten dieser alkoholischen Lösung in sehr langen, äusserst zarten, dicht verfilzten Nadeln. Es ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol nur schwer löslich. Es verliert sein Krystallwasser leicht bei 100° C.

Oxyphenylessigsaurer Baryt: $BaO.C_{16}H_{17}O_5 + 3HO$. Uebersättigt man die Säure mit heissem Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, und kocht zur Zerstörung des gebildeten doppeltkohlensauren Baryts, so schiesst aus der heiss filtrirten, nicht zu verdünnten Flüssigkeit das Barytsalz in dünnen Krystallblättchen an. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Die Krystalle verlieren ihr Wasser leicht bei 110° C.

Oxyphenylessigsaures Kupferoxyd: $CuO.C_{16}H_7O_5 + 2HO$. Setzt man zu der sehr verdünnten, heissen neutralen Lösung des Ammoniaksalzes die äquivalente Menge essigsaures Kupferoxyd, so scheiden sich beim Erkalten kleine himmelblaue Prismen ab, die durch Waschen mit Wasser zu reinigen sind. Das Salz wird darauf getrocknet und mit Aether behandelt, welcher sich damit blau färbt und etwas freie Oxyphenylessigsäure auszieht. Das ungelöst Bleibende ist reines oxyphenylessigsaures Kupferoxyd. Dasselbe bildet schön blaue, prismatische, oft auch tafelförmige mikroskopische Krystalle. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, und löst sich, nachdem es einmal ausgeschieden ist, selbst in kochendem Wasser nur sehr unbedeutend auf. Es verliert beim Erhitzen auf 110° C. sein Krystallwasser, wobei die Krystalle schön grün werden. Stärker erhitzt schmilzt es unter Schwärzung.

Oxyphenylessigsaures Silberoxyd: $AgO.C_{16}H_7O_5$, setzt sich beim Vermischen der heissen Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in feinen prismatischen Kryställchen ab. Es schmilzt beim Erhitzen unter schwacher Bräunung.

Phloretinsäure.

Dieses dritte Glied der Salicylsäurereihe ist von Hlasiwetz[1]) durch Zersetzung des Phloretins mittelst Kalihydrat dargestellt.

Zusammensetzung: $HO.C_{18}H_9O_5 = HO.(C_{16}H_9O_2)[\mathbf{C_2O_2}],O$.

Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung in schönen, oft zolllangen, glänzenden, zerbrechlichen Prismen, die meistens sternförmig gruppirt sind. Am schönsten erhält man sie aus Aether krystallisirt, bei dessen freiwilliger Verdunstung die Krystalle oft mehr als zolllang sind, und gegen ½ Zoll Dicke haben. Sie halten sich an der Luft unverändert.

Sie stimmt in ihren Löslichkeitsverhältnissen mit der Salicylsäure und Kresotinsäure nahe überein. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und vorzüglich in Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer, und hat einen etwas herben, säuerlich adstringirenden Geschmack; sie wird durch Eisenchlorid

---

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 67, S. 109. — Daselbst Bd. 72, S. 395 und Annalen der Chemie. Bd. 102, S. 145.

grün gefärbt. In kalter Salzsäure ist sie unlöslich; beim Erhitzen bräunt sich die Flüssigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gelindem Erwärmen ohne Farbe gelöst; bei stärkerem Erhitzen färbt sich die Lösung grünbraun. — Sie schmilzt bei 128 bis 130° C., verliert jedoch bei dieser Temperatur nicht an Gewicht. Beim stärkeren Erhitzen verbreitet sie einen stechenden Dampf, und verbrennt mit Hinterlassung von sehr wenig Kohle.

Die Phloretinsäure ist bis jetzt nur aus dem Phloretin erhalten, einer weissen krystallinischen Substanz, welche selbst ein Zersetzungsproduct des Phloridzins ist. Das Phloridzin ist in den Wurzeln der Obstbäume, besonders des Aepfelbaumes, enthalten, woraus es durch heissen Alkohol extrahirt werden kann. Dieser schön krystallisirende zu der Classe der Glucoside gehörende Körper zerfällt, wie die meisten derselben, beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser in seine beiden näheren Bestandtheile, hier in Zucker und Phloretin, welches letztere nach der Formel $C_{30}H_{14}O_{10}$ zusammengesetzt ist, und sich bei jener Operation in weissen, in Wasser wenig löslichen, krystallinischen Blättchen ausscheidet.

Dieses Phloretin löst sich in Alkalien leicht auf, und zerfällt beim Kochen mit einem Ueberschuss derselben in Phloretinsäure und eine zweite, nach der Formel $C_{12}H_6O_6$ zusammengesetzte, krystallisirende Substanz, das Phloroglucin, welche auf gleich zu beschreibende Weise von einander getrennt werden.

Zur Darstellung der Phloretinsäure giebt Hlasiwetz folgende Vorschrift. Man löst 30 Gramme Phloretin in etwa 400 Cubikcentimeter Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht, und dampft die gelbe Flüssigkeit in einer Silberschaale kochend ein, bis sie dick und breiig (nicht geschmolzen) ist, wobei noch keine Gasentwickelung erfolgt. Erhitzt man weiter, so wird die braune Masse lichter, und es findet eine tiefer eingreifende Zersetzung statt, die zu vermeiden ist. (Auch durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge wird das Phloretin in Phloretinsäure und Phloroglucin zerlegt.)

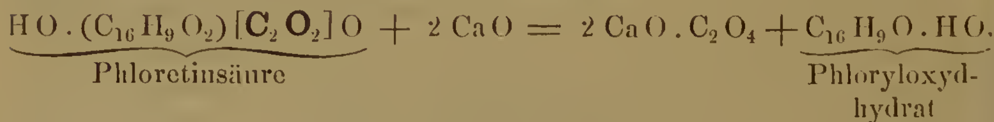
Die breiige Kalimasse wird in Wasser gelöst, und das überschüssige Alkali durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Salz verwandelt. Hierauf wird das Ganze im Wasserbade abgedampft, bis es zu erstarren beginnt und der braune Rückstand 5 bis 6 Mal mit starkem Alkohol gut ausgekocht. Dieser löst das gebildete phloretinsaure Kali auf, und lässt die Verbindung von Phloroglucin mit Kali ungelöst. Die zur Zersetzung des Phloretins vorgeschriebene, verhältnissmässig beträchtliche Menge Kalilauge ist nothwendig, weil bei Anwendung einer geringeren Menge nicht alles Phloroglucin mit dem Kali in Verbindung gehen, und dann beim nachherigen Auskochen der Masse mit Alkohol gelöst würde. Die rothbraune alkoholische Lösung, welche anfangs immer trübe ist, lässt man einige Stunden ruhig stehen, währenddem sie sich, unter Abscheidung rothbrauner Tropfen am Boden des Gefässes klärt. Die abgehobene klare Flüssigkeit wird in einem verschliessbaren Gefäss mit dem doppel-

ten Volumen Aether vermischt, worin das phloretinsaure Kali unlöslich ist. Der Zusatz von Aether bewirkt daher sofort eine Trübung, und nach kurzer Zeit trennt sich das Ganze in zwei Flüssigkeitsschichten, wovon die untere, dicke ölige Schicht das phloretinsaure Kali enthält.

Diese Oelschicht wird von dem darauf schwimmenden Aether und Weingeist getrennt, darauf mit etwas Wasser verdünnt und durch Kochen von den letzten Antheilen Aether und Alkohol befreit. Sie wird dann weiter zur Syrupconsistenz eingedampft und die rückständige erkaltete Masse mit einem ziemlichen Ueberschuss von Salzsäure bis zur sehr stark sauren Reaction übergossen. Die so gewonnene saure Flüssigkeit erfüllt sich alsbald mit Krystallen von Phloretinsäure. Diese Krystallisation schreitet, nachdem sie begonnen, so rasch fort, dass nach einer Viertelstunde alle Phloretinsäure ausgeschieden und die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei geworden ist. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist nöthig, damit der auskrystallisirenden Phloretinsäure nicht saures Kalisalz beigemengt bleibt.

Man lässt die Krystallmasse auf einem Filter abtropfen, presst sie aus, und reinigt die Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuerst mit etwas Thierkohle, aus kochendem Wasser.

Verwandlungen der Phloretinsäure. Beim Erhitzen mit Aetzkalk und etwas Glaspulver zerfällt die Phloretinsäure, analog der Salicylsäure, in Kohlensäure und das dem Phenyloxydhydrat homologe Phloryloxydhydrat: $C_{16}H_9O \cdot HO$, welches sich weiter unten beschrieben findet.



$$\underbrace{HO \cdot (C_{16}H_9O_2)[C_2O_2]O}_{\text{Phloretinsäure}} + 2\,CaO = 2\,CaO \cdot C_2O_4 + \underbrace{C_{16}H_9O \cdot HO}_{\text{Phloryloxydhydrat}}.$$

Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sie sich unmittelbar zu der der Salicylschwefelsäure correspondirenden zweibasischen Phloretinschwefelsäure: $2\,HO \cdot (C_{16}H_8O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$.

Trocknes Chlorgas wirkt unter Salzsäurebildung und Wärmeentwickelung leicht auf die Phloretinsäure ein, wenn man sie im fein gepulverten Zustande in ein mit dem Gas gefülltes Gefäss bringt. Das Product, eine gechlorte Phloretinsäure von noch nicht ermittelter Zusammensetzung, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, bei deren Verdunstung es als amorphe, klebende, weiche Masse zurückbleibt. Das Natronsalz dieser Chlorphloretinsäure hat anfangs eine ähnliche Beschaffenheit, erstarrt aber schliesslich zu einer zerfliesslichen Krystallmasse.

Brom, zu fein geriebener Phloretinsäure gebracht, wirkt heftig darauf ein, und erzeugt damit Dibromphloretinsäure. — Concentrirte Salpetersäure löst sie unter Freiwerden von Wärme und unter Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten mit Krystallen von Dinitrophloretinsäure erfüllt. Wenn

man die Reaction nicht durch Abkühlen mässigt, so bildet sich auch Oxalsäure.

Beim Zusammenreiben von Fünffach-Chlorphosphor mit Phloretinsäure verflüssigt sich die Masse sogleich, und giebt unter Aufschäumen viel Salzsäuregas aus. Bei nachheriger Destillation geht bei 110° C. etwas Phosphoroxychlorid über, und es hinterbleibt eine rauchende Flüssigkeit, die in Berührung mit Wasser Phloretinsäure (wahrscheinlich auch die gechlorte Säure: $HO . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2O_2], O$), Salzsäure und Phosphorsäure erzeugt. Diese rauchende Flüssigkeit ist vielleicht ähnlicher Natur wie das Seite 251 beschriebene Product der Einwirkung des Chlorphosphors auf Salicylsäure. — Acetoxylchlorid erzeugt damit Salzsäure und acetoxylirte Phloretinsäure.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali färbt sich die Phloretinsäure anfangs rothbraun, nachher beim Erwärmen unter Gasentwicklung wieder gelb, und verwandelt sich zum Theil in gelbe Flocken.

Phloretinsaure Salze. Die Phloretinsäure ist wie die Salicylsäure eine einbasische Säure, gestattet aber eben so wie diese den Austausch eines Wasserstoffatoms im Radical durch Metalle, weshalb viele Chemiker beide irriger Weise für zweibasische Säuren halten. Sie treibt beim Erhitzen der wässerigen Lösung die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien, wie überhaupt aus den meisten kohlensauren Salzen aus. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

Phloretinsaures Kali: $KO . C_{18}H_9O_5 + xHO$. Die heisse wässerige Lösung der Phloretinsäure wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, darauf zur Trockne gedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, welcher das phloretinsaure Kali aufnimmt, und bei freiwilliger Verdunstung in grossen prismatischen Blättern absetzt. Es wird durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der dicklichen Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt. Es ist farblos, schmeckt salzig, verwittert an der Luft, und ist, bei 100° C. getrocknet, wasserfrei. Die wässerige Lösung färbt sich bei Ueberschuss von Kali an der Luft braun.

Phloretinsaures Natron: $NaO . C_{18}H_9O_5 + xHO$. Wird wie das vorige Salz dargestellt, krystallisirt aus der sehr concentrirten, an der Luft sich röthlich färbenden Lösung in strahligen Prismen, die an der Luft verwittern, und bei 100° C. alles Krystallwasser verlieren.

Phloretinsaurer Baryt: $BaO . C_{18}H_9O_5$, wird durch Eintragen von kohlensaurem Baryt in heisse wässerige Phloretinsäure erhalten, krystallisirt aus der heiss filtrirten Flüssigkeit in sehr schönen langen, durchsichtigen Prismen. Die Krystalle werden bei 100° C. opak.

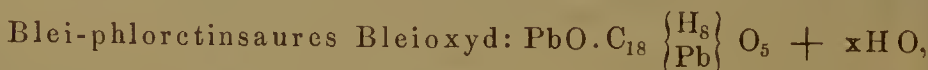
Baryum-phloretinsaurer Baryt: $BaO . C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Ba \end{matrix} \right\} O_5 + 5 HO$ (bei 100° C.), fällt beim Vermischen der concentrirten heissen wässerigen

Lösung der vorigen Verbindung mit sehr concentrirtem Barytwasser als voluminöser Niederschlag zu Boden, den man schnell abpresst und aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz setzt sich daraus meist in warzenförmigen Krystallgruppen ab. Seine Lösung reagirt alkalisch, und wird durch Kohlensäure zerlegt. Es entlässt sein Krystallwasser schwierig und hält davon bei 100° C. noch 5 Atome zurück. Viere derselben verliert es beim Erhitzen auf 160° C.

Calcium-phloretinsaurer Kalk fällt beim Vermischen der concentrirten wässerigen Lösung des phloretinsauren Kalks mit einer Lösung von Zuckerkalk bei beginnender alkalischer Reaction nieder. Er krystallisirt aus der gesättigten wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in weichen Blättchen, wird durch Kohlensäure unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk zersetzt.

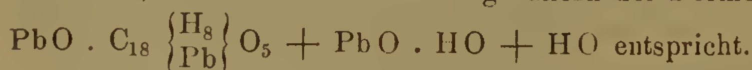
Phloretinsaures Zinkoxyd: $ZnO . C_{18} H_9 O_5$ (bei 100° C.), scheidet sich aus der siedend heiss filtrirten Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in wässeriger Phloretinsäure, während des Erkaltens in prächtigen atlasglänzenden Blättern ab. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, luftbeständig, gleicht dem Cholesterin.

Phloretinsaures Bleioxyd wird durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in heisser wässeriger Phloretinsäure erhalten. Wird die heiss filtrirte Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, so fällt


Blei-phloretinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Pb \end{matrix} \right\} O_5 + xHO$,

als schwerer voluminöser Niederschlag zu Boden. Derselbe wird schnell filtrirt und nicht unnöthig lange ausgewaschen, da er dabei partiell zersetzt wird. Das bei 120° C. getrocknete Salz enthält noch 1 Atom Krystallwasser.

Erzeugt man jenen Niederschlag in der Kälte, so entsteht ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel:


$PbO . C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Pb \end{matrix} \right\} O_5 + PbO . HO + HO$ entspricht.

Phloretinsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{18} H_9 O_5 + 2 HO$, fällt beim Vermischen des Barytsalzes mit essigsaurem Kupferoxyd als voluminöser grüner Niederschlag zu Boden. Derselbe löst sich beim Kochen mit vielem Wasser auf, besonders wenn dasselbe etwas freie Essigsäure enthält. Aus dieser Lösung krystallisirt das Salz in prächtig smaragdgrünen Prismen, welche sich in Wasser, selbst in siedendem, schwierig wieder lösen, eben so wenig in Alkohol. Aether dagegen löst das Salz in reichlicher Menge. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° C. leicht.


Kupfer-phloretinsaures Kupferoxyd: $CuO . C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ Cu \end{matrix} \right\} O_5 + xHO$.

scheidet sich aus der ätherischen Lösung des vorigen Salzes bei längerem Sieden in sehr schönen, glänzenden, blaugrünen Flittern aus, welche ab-

filtrirt und mit Aether gewaschen werden. Zwei Atome phloretinsaures Kupferoxyd zerfallen hierbei einfach in 1 At. kupfer-phloretinsaures Kupferoxyd und 1 At. Phloretinsäurehydrat, welches im Aether gelöst bleibt. Es ist in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich, von Wasser wird es bei Siedhitze ein wenig gelöst.

Bei 100° C. getrocknet, enthält das Salz 2 At., bei 120° C. 1 At. Krystallwasser.

Phloretinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{18} H_9 O_5$, entsteht durch Fällen der Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem aus blendend weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei, der bei Lichtabschluss filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden muss. Nachdem das zwischen Fliesspapier abgepresste Salz im Dunkeln lufttrocken geworden ist, verträgt es 100° C., ohne sich zu zersetzen. Es ist sehr empfindlich gegen Licht, und daher meist etwas gefärbt. Es wird von Essigsäure und Ammoniak leicht gelöst.

Das Quecksilberoxydul- und Oxydsalz sind krystallinische Niederschläge, welche sich beim Vermischen der salpetersauren Quecksilbersalze mit wässeriger Phloretinsäure bilden.

Phloretinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{18} H_9 O_5$, bildet sich durch mehrstündiges Erhitzen von phloretinsaurem Kali mit Alkohol und überschüssigem Jodäthyl in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. Die vom ausgeschiedenen Jodkalium abgegossene gelbliche Flüssigkeit wird zunächst im Wasserbade vom überschüssigen Jodäthyl und Alkohol befreit, darauf im Oelbade auf 230° C. erhitzt, um noch beigemengte fremdartige Bestandtheile zu entfernen, und dann über freiem Feuer destillirt. Das Destillat wird zur Entfernung einer kleinen Menge Jod und Quecksilber geschüttelt und rectificirt.

Das so erhaltene phloretinsaure Aethyloxyd ist ein farbloses, dickflüssiges Liquidum von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack. Seine Siedetemperatur liegt über 265° C. Es ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich. — Ammoniak zerlegt es in Alkohol und Phloretoxylamid: $\left.\begin{matrix}(C_{16} H_9 O_2) [C_2 O_2] \\ H_2\end{matrix}\right\} N$. — Salpetersäure verwandelt es in dinitrophloretinsaures Aethyloxyd.

Phloretinsaures Amyloxyd: $C_{10} H_{11} O . C_{18} H_9 O_5$, wird wie die vorige Verbindung mittelst Jodamyl dargestellt. Es ist ein farbloses, dickflüssiges Oel von schwachem, etwas ranzigem Geruch, und scharfem, kratzendem Geschmack. Es siedet über 290° C., und ist daher schwierig zu destilliren. Salpetersäure wirkt eben so, wie auf die Aethylverbindung ein.

Dibromphloretinsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{18}H_7Br_2O_5 = HO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\\Br_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Fein geriebene Phloretinsäure wird in einer Schaale mit Brom versetzt; unter heftiger Reaction entweicht eine reichliche Menge von Bromwasserstoffsäure. Die Masse wird nach dem Eintröpfeln von Brom öfters zerrieben; anfangs teigig, wird sie später wieder fest. Das überschüssige Brom, mit dem sie durch Reiben sorgfältig gemischt wird, lässt man schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Es hinterbleibt ein schwach gefärbtes Pulver. Dasselbe wird mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen, dann über Aetzkalk getrocknet und endlich aus Alkohol krystallisirt (Hlasiwetz).

Die Dibromphloretinsäure setzt sich alsdann in farblosen harten Prismen ab. Zur völligen Reinigung löst man sie in warmem verdünntem Ammoniak, fällt mit Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, leicht schmelzbar.

Dibromphloretinsaures Ammoniumoxyd scheidet sich aus der Lösung der Säure in warmem Ammoniak beim Erkalten in kurzen farblosen Nadeln aus. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich; verliert schon in gelinder Wärme Ammoniak.

Dibromphloretinsaurer Baryt: $BaO.C_{16}H_7Br_2O_5$ (bei 120° C.). Es scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum in prismatischen Krystallen reichlich aus.

Dinitrophloretinsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{18}H_7(NO_4)_2O_5 = HO.C_{16}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2], O.$

Man stellt sie am besten auf die Weise dar, dass man in kalt gehaltene Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke unter Umrühren zerriebene Phloretinsäure einträgt, und mit jedem neuen Zusatz wartet, bis die ersten Antheile verschwunden sind. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv, ohne dass rothe Dämpfe auftreten, und erfüllt sich nach kurzer Zeit mit einer reichlichen Krystallisation von Dinitrophloretinsäure. Man lässt das Flüssige davon abtropfen, wäscht mit kaltem Wasser gut aus, und krystallisirt die Säure aus heissem Wasser, zuletzt aus Alkohol, um.

Die so bereitete Dinitrophloretinsäure krystallisirt in licht citronengelben Prismen von anfangs geringem, später bitterem Geschmack, wird von kaltem Wasser nur sehr wenig gelöst, doch ertheilt sie ihm

eine gelbe Farbe. In heissem Wasser ist sie leicht löslich und schiesst daraus beim Erkalten sehr rasch in glänzenden Krystallen an. Alkohol löst sie noch reichlicher als Wasser. Die Krystalle verlieren bei 100° C. nicht an Gewicht, schmelzen bei höherer Temperatur, und verbrennen ohne zu verpuffen, mit russender Flamme. Die Säure färbt organische Substanzen ebenso intensiv wie die Pikrinsäure (Hlasiwetz).

Ein Product von ganz den nämlichen Eigenschaften erhält man, wie Seite 356 angegeben, wenn man concentrirte Salpetersäure auf Phloretinsäure giesst. Sie löst sich unter Entbindung von rothen Dämpfen und Aufschäumen zu einer rothen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten mit gelben körnigen Krystallen von Dinitrophloretinsäure erfüllt. Diese Darstellungsmethode ist übrigens nicht so ergiebig, wie die zuerst beschriebene, auch bildet sich neben der Nitrosäure leicht etwas Oxalsäure, wenn man die Einwirkung nicht durch Abkühlen mässigt.

Fügt man der warmen wässerigen Lösung der Phloretinsäure tropfenweise Salpetersäure hinzu, so erfolgt ein Aufbrausen, und etwas salpetrige Säure wird frei. Dabei färbt sich die Flüssigkeit, und scheidet braune harzartige Tropfen aus, die beim Erwärmen unter Zusatz von wenig Salpetersäure nach und nach wieder verschwinden. Hierauf erfüllt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit mit gelben Krystallen, welche gleiche Zusammensetzung haben, und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie die nach dem anderen Verfahren dargestellte Dinitrophloretinsäure, aber nicht lichtgelbe Prismen sind, sondern schöne, stark glänzende, dunkelgoldgelbe Blätter und Schuppen darstellen. Wahrscheinlich rührt diese Abweichung von einer geringen Beimengung einer fremden Substanz, vielleicht von etwas Nitrophloretinsäure her. Auch gaben die Analysen von Hlasiwetz $^1/_2$ Procent Kohlenstoff zu viel.

Dinitrophloretinsaure Salze. Sie werden leicht durch Behandlung der Säure mit kohlensauren Salzen, oder durch doppelte Zersetzung erhalten. Sie verpuffen beim Erhitzen. Die der Alkalien sind intensiv gelbroth. — Mit dem Eintreten der beiden Atome Untersalpetersäure in das Radical der Phloretinsäure nimmt ihre Fähigkeit, metallirte Salze zu bilden, in ähnlicher Weise zu, wie die Gallussäure, welche zwei Atome HO_2 an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Salicylsäure enthält, sich vor dieser durch die gleiche Eigenschaft auszeichnet. Alle bis jetzt untersuchten Salze der Dinitrophloretinsäure sind solche metallirte Verbindungen. Der Dinitrophloretinsäureäther ist die einzige Verbindung, welche das Radical der Dinitrophloretinsäure unverändert enthält.

Kalium-dinitrophloretinsaures Kali: $KO . C_{18}[H_6, K, (NO_4)_2]O_5 + HO$, durch Eintragen von kohlensaurem Kali in die heisse wässerige Säure erhalten, krystallisirt in tief orangefarbenen Prismen. Es ist in Alkohol weniger löslich, als in Wasser. Die Lösungen effloresciren beim

Verdunsten. Diese Efflorescenzen sind hochroth gefärbt und reflectiren das Licht grün.

Baryum-dinitrophloretinsaures Baryt: $BaO . C_{18} [H_6, Ba, (NO_4)_2] O_5 + HO$, stellt man am besten durch Vermischen der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung mit concentrirtem Chlorbaryum dar. Es ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich in orangegelben Nadeln aus. Beim Liegen werden sie hochroth.

Das Kalksalz bildet gelbe Nadeln. Das Bleisalz, wie die Barytverbindung mittelst essigsauren Bleioxyds erhalten, fällt mit hochrother Farbe nieder. Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen, linienförmig an einander gereihten Körnern. Das Kupfersalz ist ein gelber, das Quecksilberoxydsalz ein chromgelber, das Silbersalz ein rother Niederschlag. — Eisenchlorid erzeugt in der Säurelösung die Abscheidung lichtbrauner Flocken.

Dinitrophloretinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{18} H_7 (NO_4)_2 O_5$. Der Phloretinsäureäther verwandelt sich mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke ohne stürmische Reaction in ein goldgelbes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man das dinitrophloretinsaure Aethyloxyd als lichtgelbe, etwas bittere, in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Krystalle.

Acetoxyl-Phloretinsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{22} H_{11} O_7 = HO . C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ C_4 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} O_5$. Sie entsteht nach Gilm [1]) durch Uebergiessen und Erwärmen der Phloretinsäure mit etwas überschüssigem Acetoxylchlorid. Unter Salzsäureentwickelung verflüssigt sich Alles; wenn diese aufgehört hat, und das überschüssige Chlorid verjagt ist, erstarrt die Lösung beim Erkalten krystallinisch. Dies Product wird zunächst aus heissem Wasser, welches sich beim Erkalten zuerst milchig trübt und dann blendend weisse lockere Krystallnadeln absetzt, und hernach aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die so gewonnene acetoxylirte Phloretinsäure bildet farblose, dünne, lange, verfilzte, glasglänzende Prismen, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser und in Aether leicht löslich, reagirt sauer, treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus, schmilzt unterhalb der Siedhitze des Wassers, ist zum Theil sublimirbar und wird durch Eisenchlorid nicht gefällt. Salze dieser Säure sind nicht untersucht.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 112, S. 180.

Acetoxyl-Nitrophloretinsäure: $HO . C_{18} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \\ C_4 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} O_5$ erhält man nach Gilm leicht durch Auflösen der vorigen Verbindung in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke. Damit die Reaction nicht zu weit gehe, ist die klare warme Lösung sogleich mit Wasser zu versetzen, wodurch sie sich trübt, und nach kurzer Zeit die nitrirte Säure krystallinisch absetzt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in prächtigen goldgelben breiten Blättern von obiger Zusammensetzung. Verbindungen derselben sind nicht untersucht.

Zu den Abkömmlingen der Phloretinsäure im weiteren Sinne gehört das oben erwähnte Phloryloxydhydrat, eine dem Phenyloxydhydrat homologe und sehr ähnliche Verbindung, von der Zusammensetzung: $C_{16} H_9 O . HO$, deren Beschreibung im ersten Bande nach dem Kresyloxydhydrat hätte Platz finden müssen; doch war damals dieser Körper noch nicht entdeckt, und ich wähle daher diese als die geeignetste Stelle, um denselben nachträglich zu beschreiben.

Es sind nun vier Glieder der mit dem Phenyloxydhydrat beginnenden homologen Reihe, welche ich als die Reihe der Kreosote bezeichne, bekannt, nämlich das:

Phenyloxydhydrat	$HO . C_{12} H_5 O$
Kresyloxydhydrat	$HO . C_{14} H_7 O$
Phloryloxydhydrat	$HO . C_{16} H_9 O$
Unbekannt	$HO . C_{18} H_{11} O$
Thymyloxydhydrat	$HO . C_{20} H_{13} O$

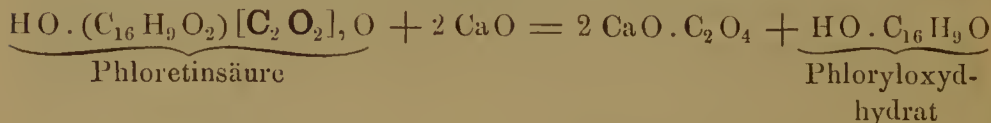
Zu dieser Classe von Körpern gehört zweifellos noch eine Substanz, die Eugensäure, welche man bislang zwar nicht dafür angesprochen hat, deren Eigenschaften aber mit denen jener Verbindungen so nahe übereinstimmen, dass es fast befremdet, wie man diese Beziehungen so lange hat übersehen können. Allerdings passt die Eugensäure: $C_{20} H_{12} O_4 = HO . C_{20} H_{11} O_3$, welche vier Atome Sauerstoff, und bei gleichem Kohlenstoffgehalt zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als das Thymyloxydhydrat, nicht in jene homologe Reihe, aber die vermutheten Beziehungen treten gleich deutlicher hervor, wenn man die Eugensäure als ein Derivat des Phloryloxydhydrats auffasst, und zwar als ein Phloryloxydhydrat betrachtet, welches im Radical ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des sauerstoffhaltigen Essigsäureradicals ersetzt enthält: Eugensäure $= HO . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_8 \\ C_4 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} O$. Vielleicht ist sie auch ein ähnlicher Abkömmling des Kresyloxydhydrats, welches ein Atom des Propionsäureradicals, oder Phenyloxydhydrat, welches ein Atom des Buttersäureradicals im Radical statt Wasserstoff enthält. Welche von diesen Vorstellungen die richtige ist, bleibt noch durch Versuche zu entscheiden. Inzwischen be-

rechtigt die Analogie der Eugensäure bezüglich ihres chemischen Verhaltens mit jenen Kreosoten, sie im Zusammenhange mit diesen, vorläufig ohne weitere Berücksichtigung ihrer rationellen Zusammensetzung, zu beschreiben. Diese Beschreibung möge hier in Gemeinschaft mit dem Phloryloxydhydrat Platz finden.

Phloryloxydhydrat.

Es ist isomer mit dem Bd. I, S. 406 beschriebenen phenylsauren Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{16}H_9O$. Seine Darstellung geschieht am besten auf die Weise, dass man den Krystallwasser enthaltenden phloretinsauren Baryt in einer Retorte mit Aetzkalk und Glaspulver in kleinen Portionen mischt, und das Gemisch über freiem Feuer destillirt. Das in die Vorlage übergehende braune ölige Destillat wird vom beigemengten Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. — Die Zersetzung verläuft im Sinne folgender Gleichung:



$$\underbrace{HO \cdot (C_{16}H_9O_2)[C_2O_2], O}_{\text{Phloretinsäure}} + 2\,CaO = 2\,CaO \cdot C_2O_4 + \underbrace{HO \cdot C_{16}H_9O}_{\text{Phloryloxydhydrat}}$$

Das Phloryloxydhydrat [1]) ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von nicht unangenehmem aromatischen, an Kreosot erinnernden Geruch; es hat 1,037 specif. Gewicht bei 12° C., siedet zwischen 190° und 200° C. (Da es als wahres Homologon des bei 203° C. siedenden Kresyloxydhydrats zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff mehr enthält als dieses, so sollte sein Siedepunkt bei etwa 220° C. liegen). Seine Dampfdichte ist gleich 4,22 (bis 4,23) gefunden. Es ist wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Es verursacht auf der Haut ein Brennen, wird in Luft enthaltenden Gefässen gelblich; einzelne Tropfen davon der Luft ausgesetzt, verdicken sich, und nehmen den angenehmen Geruch des Styrols an. Eiweiss wird davon eben so rasch coagulirt wie durch Phenyloxydhydrat. Ein Fichtenspan, zuerst mit der wässerigen Lösung des Oels und dann mit Salzsäure getränkt, erscheint nach dem Trocknen an der Sonne ähnlich blau gefärbt, wie nach gleicher Behandlung mit Phenyloxydhydrat.

Chlor und Brom erzeugen damit unter Bildung der Wasserstoffsäuren weisse krystallinische Substitutionsproducte. — Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt es sich zu einer jedenfalls der Phenyloxydschwefelsäure analog zusammengesetzten Verbindung, welche mit Baryt ein lösliches, leicht zersetzbares Salz bildet.

---

[1]) Hlasiwetz, Annalen der Chemie Bd. 102, S. 166 und Journal für prakt. Chemie Bd. 72, S. 417.

Wenn man es tropfenweise in starke Salpetersäure einträgt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction, und jeder Tropfen bewirkt ein Zischen wie glühendes Metall bei Berührung mit Wasser. Wird die saure Flüssigkeit, nachdem eine hinreichende Menge Phloryloxydhydrat eingetragen ist, bis zum Verschwinden der ausgeschiedenen harzigen Tropfen erwärmt, wobei viel salpetrige Säure entweicht, so scheiden sich hernach bei mehrstündigem Stehen gelbe Krystalle aus, welche, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, die Zusammensetzung des Trinitrophloryloxydhydrats: $HO \cdot C_{16}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ (NO_4)_3 \end{matrix}\right\}O$ haben. — Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man aus dem Phloryloxydhydrat, nach dem Seite 248 beschriebenen Verfahren, nämlich durch Behandlung mit Natrium im Kohlensäurestrom, Phloretinsäure regeneriren wird.

Eugensäure.

Eugenol; Nelkensäure. Hauptbestandtheil des käuflichen Gewürznelkenöls, 1827 zuerst von Bonastre untersucht.

Zusammensetzung: $HO \cdot (C_{20}H_{11}O_2)O$. Wie oben bemerkt, bleibt es vor der Hand unentschieden, welches die näheren Bestandtheile des Radicals: $C_{20}H_{11}O_2$ sind. Wir müssen uns mit der Wahrnehmung begnügen, dass es dem Phenylradical ähnliche Eigenschaften hat.

Die Eugensäure [1]) ist ein klares farbloses Oel von starkem Nelkengeruch und scharfem Geschmack. Sie hat 1,068 specif. Gewicht bei 14° C., siedet bei 253° C., und lässt sich bis auf einen kleinen dunkeln Rückstand völlig überdestilliren. Das überdestillirte farblose oder schwach gelblich gefärbte Oel nimmt beim Aufbewahren, selbst in verschlossenen Gefässen, allmälig eine dunklere Farbe an. — Ihre Dampfdichte ist gleich 5,858 (Williams) gefunden, berechnet 5,666. Sie ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether, so wie in den wässerigen Alkalien sehr leicht löslich. Auch von concentrirter Essigsäure wird sie gelöst.

Die Eugensäure wird am zweckmässigsten aus dem käuflichen Gewürznelkenöl dargestellt; sie ist ausserdem in dem Pimentöl, im Zimmtblätteröl von Ceylon und im Oel von *Canella alba* enthalten. — Das Gewürznelkenöl ist ein Gemenge von circa 90 Procent Eugensäure und 10 Procent eines flüchtigen indifferenten Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung des Terpentinöls. Da letzterer fast genau dieselbe Siedetemperatur hat, wie die Eugensäure, so kann man sie nicht durch fra-

---

[1]) Bonastre, Journal de Pharm. Bd. 13, S. 464 und 513. — Dumas, Annalen der Chemie Bd. 9, S. 65 und Bd. 27, S. 151. — Ettling, daselbst Bd. 9, S. 68. — Böckmann, daselbst Bd. 27, S. 155. — Stenhouse, daselbst Bd. 95, S. 103. — Calvi und Chiozza, daselbst Bd. 99, S. 242. — Brüning, daselbst Bd. 104, S. 202. — Williams, daselbst Bd. 107, S. 238. — Cahours, daselbst Bd. 108, S. 320.

ctionirte Destillation trennen. Um sie zu scheiden, löst man das rohe Oel in warmer mässig concentrirter Natronlauge, hebt die auf der Oberfläche der wässerig-alkalischen Lösung des eugensauren Natrons nach dem Stehen klar abgeschiedene Oelschicht mit einer Pipette sorgfältig ab, und verjagt den Rest des Kohlenwasserstoffs durch Kochen der alkalischen Lösung in einer Retorte, bis die Dämpfe nicht mehr den eigenthümlichen Geruch desselben zeigen, sondern rein nach Gewürznelken riechen. Aus der erkalteten Lösung fällt man nun die Eugensäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aus, wäscht das abgeschiedene Oel einige Male mit Wasser und rectificirt.

Man kann die Eugensäure aus dem Nelkenöl auch auf die Weise gewinnen, dass man letzteres unter Umrühren in concentrirte Natronlauge einträgt, bis das Ganze zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist, dann Alkohol hinzufügt, welches den Kohlenwasserstoff aufnimmt, und das auf ein Filter von Leinwand gebrachte eugensaure Natron nach einige Male erneuertem Zusatz von Alkohol wiederholt auspresst. Das Salz wird dann, wie zuvor, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die Eugensäure rectificirt.

Verwandlungen der Eugensäure. Die Eugensäure ist wie das Phenyloxydhydrat eine leicht oxydirbare Verbindung. Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, und verwandelt sie unter reichlicher Ausgabe salpetrigsaurer Dämpfe in Oxalsäure und ein braunes Harz. In Berührung mit trocknem Silberoxyd oder Goldoxyd entflammt sie fast augenblicklich unter Reduction der Metalle. Mit Bleisuperoxyd erwärmt sie sich und raucht, jedoch ohne zu entflammen. Trocknes übermangansaures Kali und Quecksilberoxyd sind ohne Einwirkung darauf.

Chlor färbt die Eugensäure grün und verharzt sie partiell unter Entwickelung von Salzsäuregas. — Fünffach-Chlorphosphor zersetzt sie unter Bildung eines mit grüner Flamme brennbaren Gases. — Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich dunkelroth; nach Zusatz von Wasser hinterbleibt eine rosenroth gefärbte harzige Masse.

Durch Destillation mit Aetzbaryt entsteht ein neutrales Oel, welches von Kalilauge nicht gelöst wird und überhaupt andere Eigenschaften als die Nelkensäure, aber dieselbe Zusammensetzung hat (Calvi und Chiozza). Nach Church [1]) bildet sich hierbei ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung: $C_{18}H_{12}$.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf eugensaures Kali entsteht eugensaures Aethyloxyd und Jodkalium. — Chlorbenzoyl und die homologen Chloride erzeugen damit Chlorwasserstoff und Verbindungen der Benzoësäure ff. mit Eugenoxyd, welche sich unten beschrieben finden.

Die Eugensäure verschluckt begierig die Dämpfe der Cyansäure. und verwandelt sich damit in eine dicke Masse, die beim Umkrystallisiren

[1]) Phil. Mag. [4] Bd. 9, S. 456.

aus heissem Alkohol lange glänzende Nadeln liefert von allophansaurem [1]) Eugenoxyd [2]): $(C_{20} H_{11} O_2) O \cdot C_4 H_3 N_2 O_5$. Dieses Verhalten ist ganz dasselbe, wie das der Alkohole gegen Cyansäure.

Eugensaure Salze. Die Eugensäure besitzt deutlich saure Eigenschaften. Ihre Affinität zu den Basen ist ungefähr von gleicher Stärke wie die der Phenylsäure, doch unterscheidet sie sich von dieser dadurch, dass ihre Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden viel leichter und zum Theil schöner krystallisiren. — Zum Ammoniak besitzt sie wie die Phenylsäure nur geringe Verwandtschaft, sie wird von verdünntem wässerigen wie von kohlensaurem Ammoniak kaum in grösserer Menge als von Wasser gelöst.

Eugensaures Kali. Nur das saure Salz: $KO \cdot C_{20} H_{11} O_3 + HO \cdot C_{20} H_{11} O_3 + 2 HO$ ist bis jetzt dargestellt. Man erhält dasselbe leicht durch Auflösen der Eugensäure in warmer concentrirter Kalilauge. Das nach dem Erkalten krystallisirende Salz wird mit etwas Alkohol angerührt und ausgepresst, dies noch einmal wiederholt, und die feste Masse dann aus Alkohol umkrystallisirt. Statt der reinen Eugensäure kann man dazu auch das käufliche Nelkenöl anwenden.

Das Salz krystallisirt in zarten, glänzenden, weissen Schuppen. Es hat einen brennenden Geschmack, reagirt alkalisch, wird beim Auflösen in Wasser theilweise zersetzt, und lässt beim Kochen der wässerigen Lösung etwas Eugensäure übergehen. Säuren scheiden daraus sogleich die Eugensäure ab.

Eugensaures Natron: $NaO \cdot C_{20} H_{11} O_3$. Darstellung und Eigenschaften sind die nämlichen, wie beim vorigen Salze; die von Bonastre gefundene Zusammensetzung stimmt zwar nicht gut, aber doch annähernd mit der Formel des neutralen Salzes überein.

Eugensaures Ammoniumoxyd: $H_4 NO \cdot C_{20} H_{11} O_3$. Die Eugensäure wird von verdünntem wässerigen Ammoniak nur sehr wenig, leichter von concentrirter, besonders warmer Ammoniakflüssigkeit gelöst. Leitet man trocknes Ammoniakgas in Eugensäure, so wird dasselbe unter Wärmeentwickelung reichlich absorbirt, und man erhält eine dickliche Masse, woraus Aether freie Eugensäure auszieht. Das gebildete Ammoniaksalz hinterbleibt als zarte weisse Krystallblätter, die an der Luft Ammoniak verlieren, und schon wenige Grade über 0° C. schmelzen.

Eugensaurer Baryt: $BaO \cdot C_{20} H_{11} O_3$, ist unter allen Salzen der Eugensäure das beständigste. Es ist in kaltem Wasser schwer, leich-

---

[1]) Die Allophansäure ist, wie Gerhardt zuerst ausgesprochen hat, eine Carbaminsäure, worin das Amid durch Harnstoff minus 1 At. Wasserstoff ersetzt ist. Ihre rationelle Zusammensetzung wird durch die Formel:

$$HO \cdot {[(C_2 O_2)'' H_2] N \atop H} \Big\} N \, [C_2 O_2], O \text{ ausgedrückt.}$$

[2]) Baeyer, Annalen der Chemie Bd. 114, S. 163.

ter in heissem Wasser löslich. Man erhält es leicht durch Kochen der Eugensäure mit Barytwasser; es krystallisirt aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten in kleinen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, und lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, sowohl aus heissem Wasser, wie aus kochendem Alkohol umkrystallisiren. Im feuchten Zustande zieht es Kohlensäure aus der Luft an, und färbt sich braun.

Das Strontiansalz, auf gleiche Weise dargestellt, krystallisirt in weissen Nadeln, ist dem Barytsalz sehr ähnlich. — Das Kalksalz, durch Kochen der Eugensäure mit Kalkmilch erhalten, setzt sich aus der heiss filtrirten Lösung beim Abdampfen in gelblichen Rinden ab, die schwach nach Nelken riechen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Die wässerige Lösung des eugensauren Natrons bewirkt in den neutralen Salzlösungen der schweren Metalle nicht genauer untersuchte Niederschläge, mit Eisenchlorid eine rothe bis blaue Färbung.

Eugensaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{20}H_{11}O_3$ entsteht durch Erhitzen von eugensaurem Kali mit Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre. Das Product wird mit verdünnter Kalilauge, hernach mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

So bereitet, bildet das eugensaure Aethyloxyd eine farblose neutrale, aromatisch und entfernt an Gewürznelken erinnernd riechende Flüssigkeit, von 240° C. Siedepunkt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; wird von Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure unter Bildung harziger Producte lebhaft angegriffen.

Wie die Phenylsäure, so verbindet sich auch die Eugensäure mit verschiedenen Säuren zu salzartigen Verbindungen, in welchen sie als Basis fungirt. So entspricht dem Seite 67 beschriebenen benzoësauren Phenyloxyd das

Benzoësaure Eugenoxyd: $(C_{20}H_{11}O_2)O . C_{14}H_5O_3$.

Man erhält dasselbe durch Behandlung der Eugensäure mit Chlorbenzoyl. Dieses löst sich in der Kälte unverändert darin auf. Beim Erhitzen der Mischung entwickelt sich Salzsäure in reichlicher Menge, die Substanz verdickt sich und färbt sich dunkelbraun. Sobald die Salzsäureentwickelung aufhört, und die Masse nur noch hellbräunlich gefärbt ist, verschliesst man das Gefäss und lässt erkalten. Die zähe Flüssigkeit ist oft schon nach 24 Stunden in eine deutlich krystallinische Masse umgewandelt, oft auch behält sie ihren flüssigen Zustand bei, doch tritt das Festwerden alsbald auf Zusatz von concentrirter Kalilauge ein, welche die im Ueberschusse vorhandene Eugensäure bindet. Das krystallinische Product wird mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt (Cahours).

Das benzoësaure Eugenoxyd schiesst daraus in nadelförmigen, gewöhnlich hell amberfarbenen Krystallen an, die indessen durch Destil-

lation oder wiederholtes Umkrystallisiren ganz farblos werden. Es ist neutral, in kaltem wie heissem Wasser unlöslich, ziemlich löslich in siedendem Alkohol und auch in Aether, schmilzt zwischen 50° und 55° C., siedet über 360° C. — Concentrirte wässerige Kalilauge wirkt auch beim Kochen nicht darauf ein; festes Kalihydrat zerlegt es beim Erhitzen in benzoësaures und eugensaures Salz. — Brom und Salpetersäure wirken energisch darauf ein. Die Producte sind nicht untersucht.

Toluylsaures Eugenoxyd: $(C_{20}H_{11}O_2)O . C_{16}H_7O_3$, mittelst Toluylsäurechlorid auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung dargestellt, ist derselben auch in allen Punkten sehr ähnlich. Es krystallisirt in Nadeln.

Cuminsaures Eugenoxyd: $(C_{20}H_{11}O_2)O . C_{20}H_{11}O$. Darstellung und Eigenschaften sind denen der beiden vorigen Verbindungen gleich. Es bildet glänzende farblose Tafeln, schmilzt bei gelindem Erwärmen, verflüchtigt sich über 400° C. — Es ist mit der wasserfreien Cuminsäure isomer.

Das anissaure Eugenoxyd, durch Einwirkung des Anissäurechlorids auf Eugensäure gewonnen, ist ebenfalls eine krystallisirende, jenen sehr ähnliche Verbindung (Cahours).

Die aromatischen Säuren unterscheiden sich bezüglich ihrer Zusammensetzung von den fetten Säuren fast nur durch den relativ geringeren Wasserstoffgehalt. Bei jenen übersteigt die Anzahl der Kohlenstoffatome die der Wasserstoffatome um je acht, diese enthalten von beiden die gleiche Anzahl. In ähnlicher Beziehung stehen die Alkohole und Aldehyde beider Säurereihen zu einander.

Diese Wahrnehmung regt zu folgenden Fragen an: Welches ist die relativ höchste, und welches ist die relativ geringste Anzahl von Wasserstoffatomen, welche organische Verbindungen oder deren Radicale enthalten können? (selbstverständlich kommen hier nur die primären, nicht die durch Substitution des Radicalwasserstoffs entstehenden secundären Radicale in Betracht); und ferner: Existiren zwischen den aromatischen und fetten Säuren, Reihen intermediärer Säuren nebst Aldehyden und Alkoholen, deren Glieder bei je gleichem Gehalt an Kohlenstoffatomen eine verschiedene, allmälig steigende Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten?

Die erste Frage, nämlich welche als die relativ höchste Anzahl von Wasserstoffatomen in organischen Verbindungen und Radicalen vorkommen kann, lässt sich unter der Voraussetzung, dass 2 Atome Kohlenstoff sich nicht mit mehr als 4 Atomen anderer einfacher Elemente vereinigen können, bestimmt dahin beantworten, dass in keiner organischen Verbindung der Gehalt an Wasserstoffatomen den der Kohlenstoffatome um mehr als zwei übersteigt, und es bedarf keiner weiteren Deduction, dass, ebenfalls

unter Voraussetzung der Richtigkeit jener Annahme, kein organisches Radical, dessen Verbindungen auf die Zusammensetzung der Kohlensäure zu beziehen sind, existirt, worin die Zahl der Wasserstoffatome die der Kohlenstoffatome um mehr als eins übertrifft. Die relativ wasserstoffreichsten Radicale sind die Radicale der den fetten Säuren zugehörenden Alkohole.

Die andere Frage, welche die relativ geringste Anzahl von Wasserstoffatomen ist, die in organischen Radicalen und Verbindungen überhaupt, mit Kohlenstoff verbunden vorkommen kann, lässt sich nicht mit gleicher Sicherheit bestimmen. Wir können bis jetzt nichts weiter thun, als die Erfahrung zu Rathe ziehen, welche uns die Mekonsäure: $3HO.C_{14}HO_{11}$ als Beispiel einer auffallend wasserstoffarmen Verbindung vorführt. Es ist übrigens sehr wohl möglich, dass noch relativ wasserstoffärmere Körper existiren.

Zur Beantwortung der dritten Frage, ob zwischen den fetten und aromatischen Säuren intermediäre Säurereihen mit gradatim abnehmendem Wasserstoffgehalt existiren, liefert die Erfahrung nur wenig Material, aber doch genug, um jene Annahme sehr wahrscheinlich zu machen. Wir besitzen nämlich in der Furfurinsäure und der Sorbinsäure zwei Säuren der bezeichneten Kategorie. Die Furfurinsäure: $HO.C_{10}H_3O_5$, enthält, wie die Formel zeigt, zwei Atome Wasserstoff mehr, als die mit der Salicylsäure oder Oxybenzoësäure homologe, noch unbekannte Säure mit 10 Atomen Kohlenstoff enthalten würde ($HO.C_{10}HO_5$). Die Sorbinsäure: $HO.C_{12}H_7O_3$, ist wiederum um vier Atome Wasserstoff ärmer als die, die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthaltende Capronsäure, dagegen um vier Atome Wasserstoff reicher, als die der Benzoësäure homologe Säure $HO.C_{12}H_3O_3$.

Ich halte es für gewiss, dass zwischen der Benzoësäure und Oenanthylsäure drei intermediäre Säuren von folgender Zusammensetzung existiren, die sicher auch noch aufgefunden werden: $HO.C_{14}H_7O_3$; $HO.C_{14}H_9O_3$; $HO.C_{14}H_{11}O_3$. Das Gleiche gilt von den anderen beiden homologen Säuren. — Manche der Flechtensäuren und andere sauerstoffreiche einbasische Säuren werden dereinst wohl als Oxysäuren, und Abkömmlinge solcher intermediärer Säuren erkannt werden.

Furfurinsäure.

Brenzschleimsäure; Pyroschleimsäure, ist schon 1780 von Scheele beobachtet, wurde aber damals für Benzoësäure gehalten.

Zusammensetzung: $HO.C_{10}H_3O_5 = HO.(C_8H_3O_2)[C_2O_2], O$. Sie ist mit der Pyromekonsäure isomer, welche wahrscheinlich der Pyrogallussäure analog zusammengesetzt ist: $HO.C_{10}[H(HO_2)_2]O$, und der Classe der Kreosote angehört.

Die Furfurinsäure [1]) hat im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit der

[1]) Houton-Labillardière, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 9, S. 365. —

Benzoësäure und Salicylsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Blättchen, von stark saurem Geschmack, schmilzt bei 130° C. zu einem beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oel, verflüchtigt sich bei etwas höherer Temperatur und sublimirt über 135° C. in perlmutterglänzenden weissen Kryställchen. Ihre Dämpfe riechen stechend und reizen zum Husten. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die Benzoësäure; sie erfordert nämlich nur 28 Thle. Wasser von 15° C. und 4 Thle. siedendes Wasser zur Lösung. Diese Lösung reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Von Alkohol wird sie noch leichter aufgenommen.

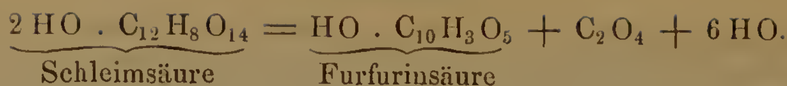
Die einfachste Darstellungsweise der Furfurinsäure ist unlängst von Schwanert aufgefunden. Sie geschieht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Furfurols, mittelst Silberoxyd. Die wässerige Lösung des Furfurols wird mit Silberoxyd gekocht, wobei sich metallisches Silber ausscheidet. Aus dem Filtrat setzt sich beim Verdunsten das gebildete furfurinsaure Silberoxyd in kleinen Krystallen ab, woraus die Furfurinsäure durch Salzsäure abgeschieden wird.

Gewöhnlich stellt man sie aus der Schleimsäure durch trockne Destillation dar, welche Säure durch Oxydation des Milchzuckers, verschiedener Gummiarten, des Pflanzenschleims u. a. m. mittelst Salpetersäure gewonnen wird. Man erhitzt zu diesem Zwecke Milchzucker mit der 4- bis 5fachen Menge Salpetersäure, nachdem diese zuvor mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, so lange noch Aufbrausen stattfindet. Die beim Erkalten sich ausscheidende, noch unreine, Milchzucker enthaltende Schleimsäure wird in Kalilauge gelöst, wovon jener nur wenig aufgenommen wird, und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt. Sie scheidet sich als weisses sandiges Krystallpulver ab, welches durch Abwaschen mit kaltem Wasser, worin sie schwer löslich ist, leicht vollends zu reinigen ist.

Wird diese Schleimsäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man ein Sublimat und ein theerartiges Destillat, woraus sich die Furfurinsäure am einfachsten auf die Weise rein gewinnen lässt, dass man das rohe Destillationsproduct auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, den schwarzen Rückstand in einer Porcellanschaale mit flachem Boden ausbreitet, und diese in ähnlicher Weise, wie S. 56 bei der Benzoësäure angegeben, mit Papier überklebt, worüber ein kegelförmiger Papierhut befestigt ist. Wird die so vorgerichtete Schaale auf einem Sandbade mehrere Stunden lang bis gegen 140° C. erhitzt, so findet sich die sublimirte Furfurinsäure in dem Papierhut als blendend weisse längliche Krystallblätter (Arppe).

Die Bildung der Furfurinsäure aus der Schleimsäure lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

Boussingault, daselbst Bd. 58, S. 106, auch in Annalen der Chemie Bd. 15, S. 184. — Schwanert, Annalen der Chemie Bd. 114, S. 63.



$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Schleimsäure}} = \underbrace{HO\,.\,C_{10}H_3O_5}_{\text{Furfurinsäure}} + C_2O_4 + 6\,HO.$$

Uebrigens geht die Zerlegung der Schleimsäure nicht so einfach von Statten, wie jene Gleichung ausspricht; es bilden sich gleichzeitig verschiedene empyreumatische Stoffe (auch Essigsäure) als secundäre Zersetzungsproducte, so dass die Ausbeute an reiner Furfurinsäure höchstens 10 Proc. beträgt.

Die Furfurinsäure ist, besonders Oxydationsmitteln gegenüber, eine sehr beständige Verbindung. Sie wird beim Eindampfen mit Salpetersäure nicht verändert und lässt sich von doppelt-chromsaurem Kali unverändert abdestilliren. — Fünffach-Chlorphosphor verwandelt sie in das zugehörende Chlorid: $C_{10}H_3O_4Cl$.

Furfurinsaure Salze. Die Furfurinsäure ist eine ziemlich starke Säure und löst selbst Eisen und Zink mit Wasserstoffentwickelung. Sie unterscheidet sich hierdurch allein schon wesentlich von der isomeren Pyromekonsäure. Ihre Salze sind im Allgemeinen wenig untersucht.

Das furfurinsaure Kali scheidet sich beim Verdampfen der wässerigen Lösung in körnigen Krystallen ab, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird an der Luft feucht. — Das Natronsalz ist schwieriger krystallisirbar, wird an der Luft weniger leicht feucht als jenes. — Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Verdampfen einen Theil des Ammoniaks; worauf aus der sauren Lösung wahrscheinlich saures Salz krystallisirt.

Furfurinsaurer Baryt: $BaO\,.\,C_{10}H_3O_5$, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen Nadeln; ist in kaltem Wasser schwer löslich; in Alkohol unlöslich. Das Strontian- und Kalksalz verhalten sich der Barytverbindung ganz ähnlich.

Das furfurinsaure Bleioxyd, durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten, scheidet sich beim Eindampfen dieser Lösung in klaren Oeltropfen ab, die nach dem völligen Verdunsten des Wassers beim Erkalten erst pechartig zähe, später hart und weiss werden.

Die durch Auflösen von Zink in wässeriger Furfurinsäure erhaltene Lösung des Zinksalzes gesteht beim Abdampfen zu einer festen Masse. Das Kupferoxydsalz ist in Wasser wenig löslich, bildet kleine, bläulich grüne Krystalle.

Furfurinsaures Silberoxyd: $AgO\,.\,C_{10}H_3O_5$, wird durch Auflösen von Silberoxyd in wässeriger Furfurinsäure erhalten, und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in weissen Krystallschuppen ab, die sich am Licht leicht bräunen. Auch die wässerige Lösung wird beim Abdampfen unter Bräunung partiell zersetzt.

Furfurinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{10}H_3O_5$. Man erhält dasselbe nach Malaguti [1]) durch Destillation einer Mischung von 1 Thl. Salzsäure, 2 Thln. Furfurinsäure und 4 Thln. 95grädigem Alkohol. Nachdem etwa die Hälfte übergegangen ist, giesst man das Destillat wieder zurück, und wiederholt dieses vier bis fünf Male. Zuletzt setzt man die Destillation so lange fort, bis das Uebergehende anfängt, gefärbt zu erscheinen. Beim Vermischen dieses Destillats mit Wasser scheidet sich das furfurinsaure Aethyloxyd als Oel ab, welches nach wenigen Minuten krystallinisch erstarrt. Die krystallinische Masse wird auf einem Filter mit Wasser abgewaschen, zwischen Papier ausgepresst, und dann mehrmals aus einer Retorte destillirt, bis kein Rückstand mehr bleibt, und unter jedesmaliger sorgfältiger Beseitigung der im Anfange jeder Destillation im Retortenhalse sich ansammelnden Feuchtigkeit.

Der so gereinigte Furfurinsäureäther bildet eine farblose, durchsichtige, fettig anzufühlende, blätterig krystallinische Masse von starkem, an benzoësaures Methyloxyd erinnernden Geruch und pikantem bitteren Geschmack. Es hat 1,297 specif. Gewicht bei 20° C., schmilzt bei 34° C., siedet zwischen 208° und 210° C. ohne Rückstand, ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, in Wasser unlöslich. Seine Dampfdichte beträgt 4,8.

Von heissen Alkalien wird er in der gewöhnlichen Weise leicht zersetzt; kalte Salpetersäure macht ihn erst flüssig, und löst ihn dann unter Zersetzung auf. Schwefelsäure und Salzsäure lösen ihn in der Kälte unverändert auf. Werden diese Lösungen erhitzt, so erfolgt Zersetzung. Bei längerem Aufbewahren färbt er sich, und lässt dann bei der Destillation einen Rückstand.

Höchst eigenthümlich und aussergewöhnlich ist das Verhalten des Furfurinsäureäthers gegen Chlor [2]), aussergewöhnlich deshalb, weil derselbe davon geradezu 4 Atome assimilirt, ohne Ausgabe oder Bildung einer anderen Substanz. Die resultirende Verbindung ist nach der Formel $C_4H_5O \cdot C_{10}H_3Cl_4O_5$ zusammengesetzt und Chlorbrenzschleimsäureäther genannt, welche Bezeichnung indessen seiner Zusammensetzung durchaus nicht angemessen ist.

Ueber seine näheren Bestandtheile, wie über seine Beziehungen zum brenzschleimsauren (furfurinsauren) Aethyloxyd lassen sich zur Zeit nur Vermuthungen aussprechen. Als solche möge hier die Bemerkung Platz finden, dass die in dieser chlorhaltigen Aetherart, welche ihrem Verhalten gegen Kalilauge nach zu urtheilen, noch Aethyloxyd enthält, muthmaasslich vorhandene Säure, deren Hydrat nach der Formel $HO.C_{10}H_3Cl_4O_5$ zusammengesetzt sein würde, im weiteren Sinne des Wortes als Abkömmling einer primären Säure von der Zusammensetzung $HO \cdot C_{10}H_7O_5$ aufgefasst werden kann, einer Säure, welche in Uebereinstimmung mit der

[1]) Annalen der Chemie Bd. 25, S. 276.

[2]) Malaguti, Annalen der Chemie Bd. 25, S. 279 und Bd. 32, S. 41.

S. 370 ausgesprochenen Annahme von der Existenz intermediärer Säurereihen, zwischen der noch darzustellenden Oxyvaleriansäure: $HO . C_{10}H_9O_5$, und der Furfurinsäure: $HO . C_{10}H_3O_5$, eins der beiden Mittelglieder sein möchte. Von diesem Gesichtspunkte aus ist zu versuchen, ob es gelingt, jene chlorhaltige Säure durch geeignete Behandlung mit Wasserstoff im *status nascens* in die chlorfreie Säure $HO . C_{10}H_7O_5$ umzuwandeln, von der zu vermuthen ist, dass sie eine der Salicylsäure und Furfurinsäure analoge Zusammensetzung hat.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften jenes Chlorbrenzschleimäthers giebt Malaguti Folgendes an.

Wenn man in reines furfurinsaures Aethyloxyd trocknes Chlor leitet, so schmilzt dasselbe, erhitzt sich beträchtlich unter reichlicher Absorption von Chlor und färbt sich schliesslich gelb, ohne dass Salzsäure frei wird. Wenn die Temperatur sich nicht weiter erhöht, so unterbricht man die Operation, und treibt das aufgelöste freie Chlor durch einen trockenen Luftstrom aus. Das Produkt, dessen Gewicht mehr als das Doppelte vom angewandten Furfurinsäureäther beträgt, ist eine klare syrupartige Flüssigkeit von 1,496 specif. Gewicht bei 19°C., von starkem angenehmen Geruch nach Calycanthus und bitterem Geschmack. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, lässt sich nicht destilliren; beim Erhitzen wird viel Salzsäure frei, und während nur wenig überdestillirt, verdickt sich die Flüssigkeit unter Absatz von Kohle.

An feuchter Luft wird der Chlorbrenzschleimäther weiss wie Milch. Bringt man die so gefärbte Substanz ins Vacuum über Schwefelsäure, so wird sie zwar wieder klar, enthält dann aber etwas Salzsäure. Wasser übt dieselbe Wirkung. Die Flüssigkeit muss daher in möglichst damit gefüllten und gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Beim Uebergiessen mit heisser concentrirter Kalilauge färbt sich die Substanz, verschwindet alsbald, und an ihre Stelle tritt ein weisser käsiger Niederschlag, welcher nach Verdünnen mit Wasser beim Kochen wieder verschwindet, während Alkohol mit den Wasserdämpfen in beträchtlicher Menge entweicht. Die stark dunkelroth gefärbte Flüssigsigkeit enthält dann Chlorkalium, aber keine Furfurinsäure. Aus der concentrirten alkalischen Flüssigkeit fällt Schwefelsäure, wenn man davon bis zur schwach sauren Reaction hinzufügt, eine gelbliche körnige Substanz, gemengt mit einer geringen Menge einer schwarzen, in Alkalien löslichen Materie, von welcher erstere durch Auflösen in Alkohol ziemlich gut getrennt werden kann. Diese alkoholische Lösung hinterlässt beim Eindampfen zur Trockne einen etwas gefärbten Rückstand, welcher sich in wässerigem kohlensaurem Natron unter Aufbrausen löst. Wird diese Flüssigkeit zur Trockne gebracht, das zurückbleibende Salz mit Alkohol extrahirt, und diese alkoholische Lösung wieder eingedampft, so hinterbleibt eine amorphe Masse, welche sich in Wasser löst. Diese Lösung, bei ohngefähr 50° C. verdunstet, setzt ein Salz in krystallinischen kugligen Anhäufungen ab, welches, durch mehrmaliges Umkrystallisiren

gereinigt, mit Silbersolution einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag erzeugt. Weiter ist dasselbe nicht untersucht.

Furfurinsäurechlorid.

Zusammensetzung: $C_{10}H_3O_4Cl = (C_8H_3O_2)[C_2O_2], Cl$ (?). — Dieses Chlorid bildet sich leicht durch Destillation äquivalenter Gewichtsmengen von Furfurinsäure und fünffach Chlorphosphor. Das Destillat wird rectificirt, wobei zuerst Phosphoroxychlorid, und bei 170° C. das Furfurinsäurechlorid übergeht.

Es ist eine das Licht stark brechende, im Geruch an Chlorbenzoyl erinnernde, zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser leicht in Furfurinsäure und Salzsäure zerlegt. In Berührung mit Ammoniak erzeugt es Furfurinamid: $(C_{10}H_3O_4)H_2N$.

Furfurol.

Furfurinsäurealdehyd, früher auch künstliches Ameisenöl genannt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_4O_4 = \left.\begin{matrix}(C_8H_3O_2)\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ (?).

Das Furfurol[1]) ist eine farblose, meist schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft, schmeckt gewürzhaft, riecht wie ein Gemisch von Bittermandelöl und Zimmtöl, hat 1,1006 specif. Gewicht bei 16° C., siedet bei 162° C. und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte ist gleich 3,341 (Cahours; berechnet 3,328) gefunden. Es wird von Wasser ziemlich reichlich, von Alkohol sehr leicht gelöst.

Es bildet sich unter mancherlei Verhältnissen: beim Erhitzen von Zucker mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein (Döbereiner); beim Kochen von Kleie oder Getreidemehl mit mässig verdünnter Schwefelsäure (Fownes, Stenhouse) oder mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink (v. Babo). Auch findet es sich unter den Producten der trocknen Destillation des Zuckers[2]).

Seine Darstellung geschieht auf folgende Weise. Man destillirt in einer geräumigen gläsernen Retorte oder auch in einer kupfernen Blase 6 Thle. Weizenkleie mit 5 Thln. Schwefelsäure, welche zuvor mit 12 Thln. Wasser verdünnt waren, bis das Destillat anfängt, nach schwefliger Säure zu riechen. Das wässerige, durch suspendirtes Furfurol milchig getrübte Destillat wird wiederholt über Chlorcalcium rectificirt, wobei man jedesmal

---

[1]) Döbereiner, Annalen der Chemie Bd. 3, S. 141. — Stenhouse, daselbst Bd. 35, S. 301, u. Bd. 74, S. 278. — Fownes, daselbst Bd. 54, S. 52. — Cahours, daselbst Bd. 69, S. 82. — v. Babo, daselbst Bd. 85, S. 100.

[2]) Völckel, Annalen der Chemie Bd. 85, S. 63.

nur einen Theil der Flüssigkeit überdestillirt, nämlich so lange als noch Furfurol mit dem Wasser übergeht. Aus der so gereinigten, das Furfurol enthaltenden Flüssigkeit setzt sich der grösste Theil desselben als schwereres Oel zu Boden, ein anderer Theil bleibt gelöst, und kann durch Schütteln mit Ammoniak als festes unlösliches Furfuramid abgeschieden werden, welches man durch Destillation mit nicht überschüssiger verdünnter Salzsäure wieder zerlegt, wobei das Furfurol übergeht. Cahours erhielt auf diese Weise im Ganzen gegen $2^{1}/_{2}$ Proc. vom Gewicht der angewandten Weizenkleie an Furfurol.

Wenn grosse, salzglasirte thönerne Woulf'sche Flaschen, welche bei der Darstellung der Salzsäure und Salpetersäure im Grossen angewandt werden, und ein Dampfkessel zu Gebote stehen, so kann man eine grosse Menge Weizenkleie auf einmal in Arbeit nehmen[1]). Das Furfurol wird aus der Mischung der Kleie mit verdünnter Schwefelsäure durch Einleiten von heissem Wasserdampf aus einem Dampfkessel abdestillirt.

v. Babo empfiehlt, die Kleie mit einer concentrirten Chlorzinklösung zu destilliren; man nimmt dazu am besten auf 5 Thle. Kleie gegen 2 Thle festes Chlorzink, und setzt so viel Wasser hinzu, dass die Kleie von der Chlorzinklösung vollständig durchdrungen ist, und eine feuchte, sich ballende Masse bildet. Die Destillation kann in einer kupfernen Blase oder in einer Glasretorte vorgenommen werden, und wird so lange fortgesetzt, bis der Rückstand verkohlt. Anfangs destillirt nur Wasser ab, dann folgt Furfurol, welches sich theils im Wasser löst, theils als schwere gelbe Oelschicht sich unter der wässerigen Flüssigkeit ansammelt. Später geht Salzsäure und ein festes, auf dem wässerigen Destillat schwimmendes Fett über. Um dieses zu entfernen, wird der Inhalt der Vorlage durch Leinwand geseiht. Darauf wird das Durchgelaufene ziemlich genau mit Kali neutralisirt, und durch wiederholte Rectifikationen, wie oben, auf ein kleineres Volumen eingeengt.

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Furfurol ist noch nicht rein, sondern es enthält theils Aceton, theils ein aromatisches Oel von weit höherem Siedepunkt, welches ausserordentlich leicht oxydirbar ist, und sich beim Destilliren zum grossen Theil in ein braunes Harz verwandelt, welches beim Vermischen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure eine prächtig purpurrothe Färbung annimmt. Von diesem, Metafurfurol genannten Oele, welches sich vom Furfurol auch noch dadurch unterscheidet, dass es mit Ammoniak keine feste krystallinische Verbindung eingeht, so wie von dem Aceton lässt sich das Furfurol durch zwei- bis dreimal wiederholte Rectificationen leicht befreien. Wenn die wässerige Lösung des rectificirten Furfurols durch minutenlanges Kochen mit Kalkmilch sich nicht mehr gelb färbt, und

[1]) Stenhouse, welcher diese Vorrichtung in den Annalen der Chemie Bd. 74, S. 280 beschreibt, hat 32 Pfd. Kleie auf einmal verarbeitet.

dann auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure keine rothe Farbe annimmt, sondern farblos bleibt, so ist kein Metafurfurol mehr beigemengt.

Welcher Bestandtheil der Kleie das Furfurol, welches jedenfalls darin nicht fertig gebildet enthalten ist, erzeugt, ist noch nicht ermittelt. Cahours hat übrigens festgestellt, dass weder die Holzfaser, noch das Stärkemehl, noch auch der sogenannte Kleber mit Schwefelsäure Furfurol liefert.

Das Furfurol theilt die Haupteigenschaften der Aldehyde. Es löst sich sehr leicht in concentrirten Auflösungen der sauren schwefligsauren Alkalien; wird nachher eine solche Salzlösung über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man Krystalle, welche aus einer Verbindung des Furfurols mit dem betreffenden sauren schwefligsauren Salz bestehen (Schwanert[1]). — Beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Silberoxyd wird das Furfurol zu Furfurinsäure oxydirt. — Salpetersäure verwandelt es beim Erwärmen unter starker Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen in Oxalsäure. — Wässerige und alkoholische Kalilauge verändern es nicht; aber beim Erhitzen mit Kalihydrat verwandelt es sich in ein braunes Harz.

In Berührung mit Ammoniak erleidet das Furfurol die nämliche Veränderung, wie das Benzoësäurealdehyd. Indem 3 Atome Furfurol mit 2 Atomen Ammoniak in Wechselwirkung treten, entsteht neben 6 Atomen Wasser das zur Classe der Hydramide gehörende Furfuramid als krystallinische, in kaltem Wasser unlösliche Verbindung: $(C_{10}H_4O_2)''_3\mathbf{N}_2$, welches auch mit dem Hydrobenzamid die Eigenschaft theilt, beim Erhitzen mit Kalilauge in eine isomere Verbindung von basischen Eigenschaften, das Furfurin, sich umzuwandeln.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium geht das Furfurol in eine schwefelhaltige Substanz über, welche krystallinisch niederfällt, und durch Waschen mit Alkohol gereinigt wird. Dieselbe ist Thiofurfurol genannt, und nach der Formel: $C_{10}H_4O_2S_2 = \left.\begin{matrix}(C_8H_3O_2)\\H\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{S}_2]$ zusammengesetzt. Dieses Thiofurfurol bildet ein gelbliches Krystallmehl, schmilzt beim Erhitzen, wobei es einen starken widrigen Geruch verbreitet. Bei stärkerem Erhitzen liefert es ein farbloses krystallinisches Sublimat von der Zusammensetzung: $C_{18}H_8O_4$, welches in Alkohol löslich ist, und daraus in langen harten, leicht zerreiblichen Nadeln anschiesst. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem wenig löslich.

Sorbinsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}H_7O_3 = HO.(C_{10}H_7)[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2],O$.

Diese unlängst von Hofmann[2]) entdeckte feste krystallinische

[1]) Annalen der Chemie Bd. 114, S. 64. — [2]) Ebendaselbst Bd. 110, S. 129.

Säure ist isomer mit dem aus den Vogelbeeren gewonnenen sogenannten flüchtigen Vogelbeeröl, welches Merck auf folgende Weise dargestellt hat. — Nachdem der Saft der unreifen Vogelbeeren mit zur Sättigung unzureichender Menge von Kalkmilch gekocht ist, und nach dem Erkalten der äpfelsaure Kalk sich abgesetzt hat, giebt die davon getrennte Flüssigkeit ein wasserhaltendes saures Destillat, dessen Menge sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Retorteninhalt noch vermehrt. Wird dieses Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Flüssigkeit darauf im Wasserbade eingedampft, und hernach in einem hohen Cylinder mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so sammelt sich das saure Vogelbeeröl als braune Oelschicht auf der Salzlösung an. Dasselbe wird in Aether gelöst, die abgehobene ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, und das zurückbleibende Oel rectificirt.

Es geht als wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch über, welcher bei grosser Verdünnung nicht unangenehm, in concentrirtem Zustande aber höchst widerwärtig, fast betäubend ist. Es hat 1,068 spec. Gewicht bei 15° C., siedet constant bei 221° C. Es ist nicht unbeträchtlich in Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether löslich; die Lösungen reagiren sauer. Bei den Destillationen des rectificirten Oels, selbst wenn sie im Wasserstoffstrome geschehen, bleibt immer eine harzartige, gelbe durchsichtige Substanz zurück, die vielleicht eine isomere Modification desselben ist.

Das Oel hat den Charakter einer Säure; es löst sich nicht nur in den Alkalien, in Ammoniak, Kalk- und Barytwasser, sondern auch in den kohlensauren Alkalien, ohne jedoch die Kohlensäure auszutreiben. Alle diese Lösungen liefern beim Verdampfen unkrystallinische harzartige Rückstände, aus denen stärkere Säuren das Vogelbeeröl wieder ausscheiden. Die aus der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gefällte weisse gallertartige Silberverbindung fand Hofmann nach der Formel: $AgO . C_{12} H_7 O_3$ zusammengesetzt.

Die alkalische Lösung des Oels kann einige Zeit im Sieden erhalten werden, ohne dass die Substanz eine Veränderung erleidet; erhitzt man es aber gelinde mit festem Kalihydrat, so wird es in die isomere Sorbinsäure umgewandelt, welche sich auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des erhaltenen Kalisalzes als Oel abscheidet, und nach wenigen Augenblicken zu einer festen Krystallmasse erstarrt. — Dieselbe Umwandlung des Vogelbeeröls bewirkt längeres Kochen mit starker Salzsäure, oder gelindes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure.

Um die so gewonnene Sorbinsäure zu reinigen, wird sie ein paar Mal aus siedendem Wasser oder noch besser aus einer heissen Mischung von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich aus letzterem beim Erkalten in zolllangen weissen Nadeln ab. Sie ist geruchlos, schmilzt bei 134,5° C., erstarrt aber erst viele Grade unter dem Schmelzpunkt, ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in siedendem Wasser mässig löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Das geeig-

netste Lösungsmittel ist die angegebene Mischung von Alkohol und Wasser. Wird sie mit weniger Wasser, als zu ihrer Lösung nöthig ist, erhitzt, so schmilzt sie beim Sieden zu einem gelben Oel. — Die Sorbinsäure verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt. Ihr Siedepunkt ist nicht ermittelt. — Bei der Destillation mit fünffach Chlorphosphor liefert sie nach Analogie der ähnlich zusammengesetzten einbasischen Säuren ein flüchtiges Chlorid, welches mit Wasser Sorbinsäure, mit Alkohol Sorbinsäureäther, mit wasserfreiem Ammoniak oder trockenem kohlensaurem Ammoniak Sorbamid: $C_{12}H_7 O_2, H_2, N$, liefert. — Mit Barythydrat erhitzt, giebt sie einen flüssigen, aromatisch riechenden Kohlenwasserstoff, muthmaasslich von der Zusammensetzung: $C_{10} H_8$.

Die Sorbinsäure ist eine ziemlich starke Säure und zersetzt mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze. Das Kali- und Natronsalz sind in Wasser sehr löslich, und schwierig zu krystallisiren. Das Ammoniaksalz krystallisirt in schönen langen Nadeln, die an der Luft einen Theil des Ammoniaks verlieren.

Sorbinsaurer Baryt: $BaO . C_{12} H_7 O_3$, durch Kochen von concentrirter wässeriger Sorbinsäurelösung mit überschüssigem kohlensauren Baryt erhalten, hinterbleibt beim Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit als krystallinische Masse. Es ist in Alkohol weniger löslich, als in Wasser. Wird die siedende wässerige Lösung mit etwas Alkohol versetzt, so krystallisirt es beim Erkalten in silberglänzenden Schuppen aus. — Das Kalksalz: $CaO . C_{12} H_7 O_3$, ist der Barytverbindung durchaus ähnlich.

Sorbinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{12} H_7 O_3$, fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der Lösung des Ammoniaksalzes als weisser, wenig krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser unlöslich. — Auf gleiche Weise erhält man das Nickelsalz als amorphen grünlichen, das Zinksalz als weissen krystallinischen, das Manganoxydulsalz als weissen körnig krystallinischen, das Bleisalz als weissen amorphen, das Kupfersalz als hell bläulich grünen amorphen Niederschlag.

Sorbinsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{12} H_7 O_3$, wird durch Aetherificirung mittelst Salzsäuregas erhalten; es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, an Benzoëäther erinnerndem Geruch, leichter als Wasser, siedet bei 195,5° C.

Polycarbonsäuren.

Als Polycarbonsäuren bezeichne ich diejenigen Verbindungen, welche von je zwei und drei Atomen Kohlensäure: $C_2\,O_4$ in ähnlicher Weise sich ableiten, wie die fetten und aromatischen Säuren von einem Atom Kohlensäure deriviren. Es existirten zwar polymere Kohlensäuren von der Zusammensetzung: $C_4\,O_8$ und $C_6\,O_{12}$ weder in freiem Zustande noch in Salzen, wie es auch keine Ammoniake von dem doppelten oder dreifachen Atomgewicht giebt, aber dies schliesst die Möglichkeit der Existenz von Di- und Tricarbonsäuren eben so wenig, wie die der Diamine und Triamine aus.

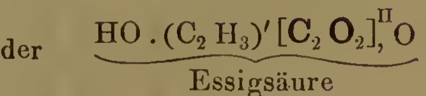
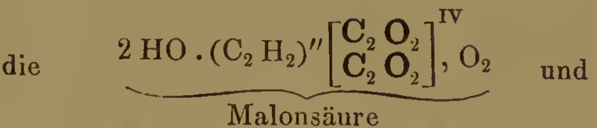
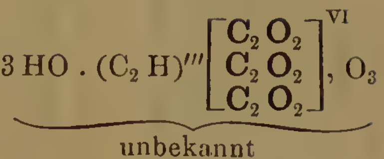
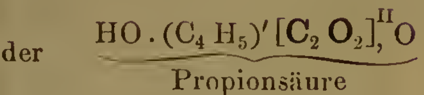
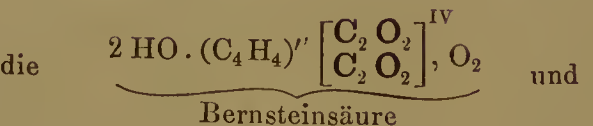
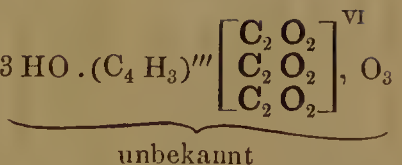
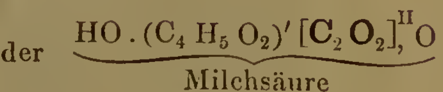
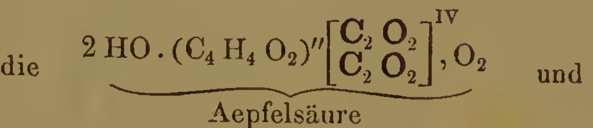
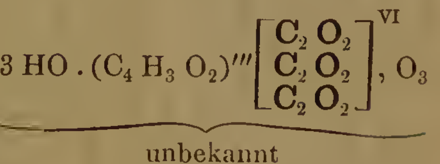
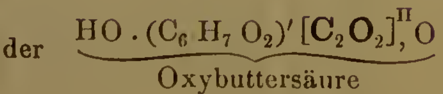
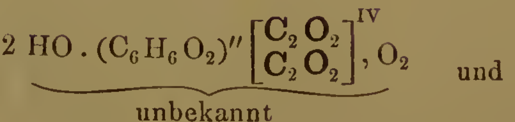
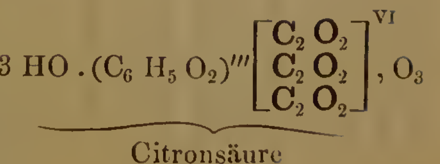
Neben den Monoaminen, d. i. denjenigen Abkömmlingen des normalen Ammoniaks, welche von den drei Wasserstoffatomen ein oder mehrere Atome durch andere Radicale substituirt enthalten, ist man längst gewohnt, Di- und Triamine zu unterscheiden. Wir bezeichnen als Diamine die Derivate von je zwei Atomen Ammoniak $\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}\mathbf{N}\\\mathbf{N}\end{matrix}\right]$, worin mindestens zwei Wasserstoffatome durch ein zweiatomiges Radical substituirt sind, und in gleicher Weise Triamine, die von drei Atomen Ammoniak: $\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\left[\begin{matrix}\mathbf{N}\\\mathbf{N}\\\mathbf{N}\end{matrix}\right]$ abstammenden Verbindungen, welche mindestens für drei Wasserstoffatome ein dreiatomiges Radical enthalten. Die Diamine, welche fähig sind, Salze zu bilden, z. B. das Aethylendiamin: $\left.\begin{matrix}(C_4\,H_4)''\\H_4\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}\mathbf{N}\\\mathbf{N}\end{matrix}\right]$, besitzen die Sättigungscapacität von zwei Atomen Ammoniak, von denen sie abstammen, und verbinden sich daher mit zwei Atomen [1]) Salzsäure, die eigentlichen Triamine in gleicher Weise immer mit drei Atomen Wasserstoffsäure, zu neutralen Salzen.

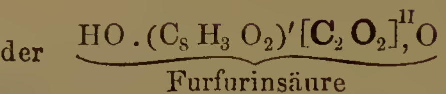
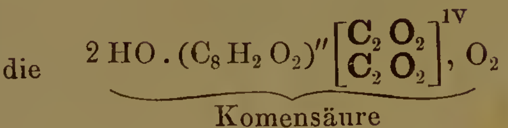
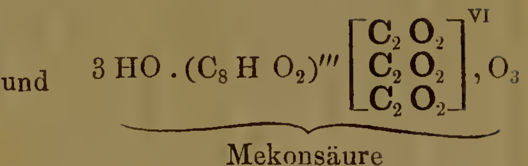
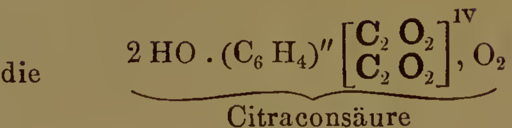
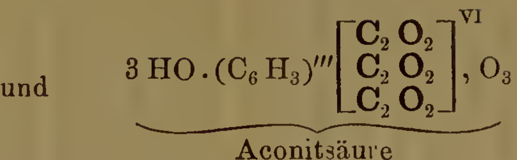
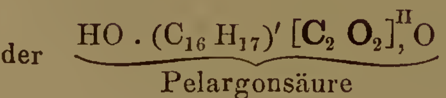
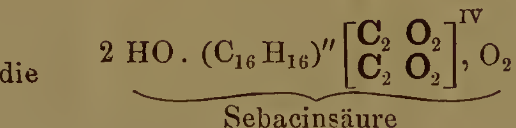
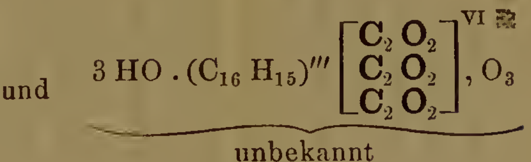
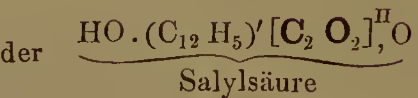
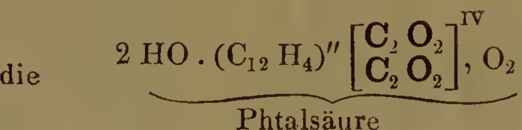
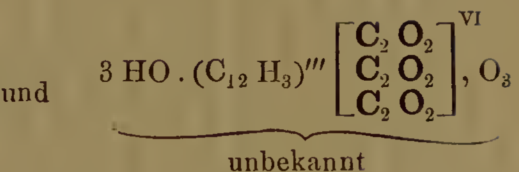
[1]) Die Erfahrung, dass der Harnstoff, das Amarin und andere zwei Atome Stickstoff enthaltende Basen stets nur ein Atom Säure sättigen, steht mit obiger Auffassung keineswegs im Widerspruch, da, wie später ausführlicher dargelegt werden soll, diese Basen in Wirklichkeit zu den Monoaminen gehören. Sie enthalten nämlich an Stelle von einem Atom Wasserstoff der Verbindung $H_3\,N$, ein Atom eines zusammengesetzten Ammoniums (vergl. S. 169 und 213) und sind daher Pseudodiamine.

Weniger geläufig als diese Anschauung ist zur Zeit noch die gleichberechtigte Vorstellung, dass gleich wie in einem Atom Kohlensäure ein Atom Sauerstoff durch ein heterogenes einatomiges Radical vertreten wird, eben so auch in einem Doppelatom Kohlensäure die Substitution zweier Sauerstoffatome durch ein zweiatomiges Radical erfolgen kann, wodurch dann mit den Diaminen in gewisser Weise vergleichbare Dicarbonsäuren entstehen, und ferner dass durch Austausch dreier Sauerstoffatome in je drei Atomen Kohlensäure gegen ein dreiatomiges Radical Tricarbonsäuren resultiren.

Derartige Verbindungen existiren in grosser Anzahl, nur hat man bislang jene Beziehuugen übersehen oder nicht genug beachtet. Es sind die zwei- und dreibasischen organischen Säuren, deren viele im Pflauzenreich fertig gebildet vorkommen. Ihre Basicität steht im Einklange mit dem Bd. I, S. 744 entwickelten Neutralitätsgesetz. Ein Doppelatom Kohlensäure müsste, wenn es für sich existiren könute, vierbasisch sein, da es vier extraradicale Sauerstoffatome enthalten würde: $\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_4$. Wie nun die zweibasische Kohlensäure $[C_2O_2]O_2$ durch Austausch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome, z. B. gegen Aethyl, zur einbasischen Propionsäure wird, eben so resultirt aus einem Doppeltatom Kohlensäure, nachdem zwei von den vier extraradicalen Sauerstoffatomen durch ein zweiatomiges Radical, z. B. Aethylen, ersetzt sind, die zweibasische Bernsteinsäure: $2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]^{IV}, O_2$, welche eben desshalb zweibasisch ist, weil sie nur noch zwei extraradicale Sauerstoffatome besitzt. — Aus demselben Grunde muss die aus drei Atomen Kohlensäure durch Austausch dreier extraradicaler Sauerstoffatome gegen ein dreiatomiges Radical, z. B. Lipyl: (C_6H_5), hervorgehende Säure: $3\,HO\,.\,(C_6H_5)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]^{VI}, O_3$, wie ihre Oxyverbindung, die Citronsäure: $3\,HO\,.\,(C_6H_5O_2)'''\{\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]^{VI}, O_3$, dreibasisch sein.

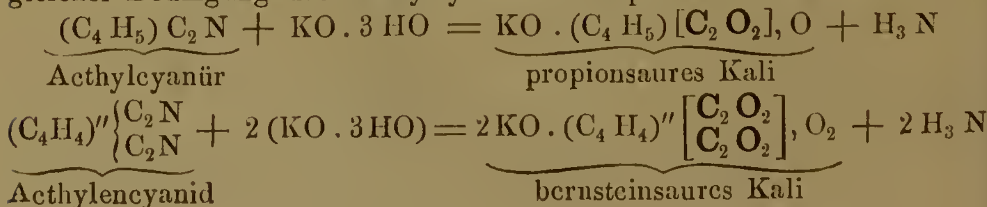
Die Zahl der bis jetzt bekannten, so constituirten dreibasischen Säuren ist verhältnissmässig noch gering; viel besser sind die zweibasischen Säuren bekannt. Was die Möglichkeit ihrer Existenz betrifft, so lässt sich auf Grund obiger Anschauungsweise mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass von jenen Di- und Tricarbonsäuren eben so viele existiren, als organische Abkömmlinge der Monocarbonsäure bestehen (wenn man allein die Ameisensäure ausnimmt). Diese natürlichen Beziehungen werden am besten durch folgende Zusammenstellung der betreffenden Formeln veranschaulicht. Es correspondiren:

	Monocarbonsäuren:		*Dicarbonsäuren:*		*Tricarbonsäuren:*
der	 $\underbrace{HO\,.\,(C_2\,H_3)'\,[C_2\,O_2]^{II},O}_{\text{Essigsäure}}$	die	 $\underbrace{2\,HO\,.\,(C_2\,H_2)''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{IV},O_2}_{\text{Malonsäure}}$	und	 $\underbrace{3\,HO\,.\,(C_2\,H)'''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{VI},O_3}_{\text{unbekannt}}$
der	 $\underbrace{HO\,.\,(C_4\,H_5)'\,[C_2\,O_2]^{II},O}_{\text{Propionsäure}}$	die	 $\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4\,H_4)''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{IV},O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$	und	 $\underbrace{3\,HO\,.\,(C_4\,H_3)'''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{VI},O_3}_{\text{unbekannt}}$
der	 $\underbrace{HO\,.\,(C_4\,H_5\,O_2)'\,[C_2\,O_2]^{II},O}_{\text{Milchsäure}}$	die	 $\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4\,H_4\,O_2)''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{IV},O_2}_{\text{Aepfelsäure}}$	und	 $\underbrace{3\,HO\,.\,(C_4\,H_3\,O_2)'''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{VI},O_3}_{\text{unbekannt}}$
der	 $\underbrace{HO\,.\,(C_6\,H_7\,O_2)'\,[C_2\,O_2]^{II},O}_{\text{Oxybuttersäure}}$	die	 $\underbrace{2\,HO\,.\,(C_6\,H_6\,O_2)''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{IV},O_2}_{\text{unbekannt}}$	und	 $\underbrace{3\,HO\,.\,(C_6\,H_5\,O_2)'''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}^{VI},O_3}_{\text{Citronsäure}}$

	Monocarbonsäuren:		Dicarbonsäuren:		Tricarbonsäuren:
der	 $\underbrace{HO.(C_8 H_3 O_2)'[C_2 O_2]^{II}, O}_{\text{Furfurinsäure}}$	die	 $\underbrace{2 HO.(C_8 H_2 O_2)''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{IV}, O_2}_{\text{Komensäure}}$	und	 $\underbrace{3 HO.(C_8 H O_2)'''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{VI}, O_3}_{\text{Mekonsäure}}$
der	 $\underbrace{HO.(C_6 H_5)'[C_2 O_2]^{II}, O}_{\text{Crotonsäure?}}$	die	 $\underbrace{2 HO.(C_6 H_4)''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{IV}, O_2}_{\text{Citraconsäure}}$	und	 $\underbrace{3 HO.(C_6 H_3)'''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{VI}, O_3}_{\text{Aconitsäure}}$
der	 $\underbrace{HO.(C_{16} H_{17})'[C_2 O_2]^{II}, O}_{\text{Pelargonsäure}}$	die	 $\underbrace{2 HO.(C_{16} H_{16})''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{IV}, O_2}_{\text{Sebacinsäure}}$	und	 $\underbrace{3 HO.(C_{16} H_{15})'''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{VI}, O_3}_{\text{unbekannt}}$
der	 $\underbrace{HO.(C_{12} H_5)'[C_2 O_2]^{II}, O}_{\text{Salylsäure}}$	die	 $\underbrace{2 HO.(C_{12} H_4)''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{IV}, O_2}_{\text{Phtalsäure}}$	und	 $\underbrace{3 HO.(C_{12} H_3)'''\begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix}^{VI}, O_3}_{\text{unbekannt}}$

So lückenhaft obige Zusammenstellung auch ist, so ist doch deutlich genug daraus ersichtlich, wie einer jeden fetten und aromatischen, und überhaupt den diesen ähnlich constituirten einbasischen Säuren je eine zweibasische und dreibasische Säure zugehört, welche alle sich durch den Mehr- oder Mindergehalt von je einem Atom Kohlensäure unterscheiden. Diese letzteren würden sicher weit besser gekannt sein, als dies gegenwärtig der Fall ist, wenn man schon im Besitz allgemeiner Methoden wäre, die einbasischen Monocarbonsäuren direct in ihre zugehörenden zwei- und dreibasischen Di- und Tricarbonsäuren überzuführen, oder überhaupt diese aus anderen Körperclassen nach bestimmten Normen darzustellen. Die für die einbasischen Carbonsäuren gebräuchliche Darstellungsmethode, die Oxydation ihrer Alkohole und Aldehyde ist für die Polycarbonsäuren nicht anwendbar, da sie keine Aldehyde und Alkohole besitzen, wenn schon die Möglichkeit der Existenz bis zu einem gewissen Grade analog zusammengesetzter Körper nicht gradezu in Abrede gestellt werden kann. Nichts scheint mir wenigstens der Annahme entgegenzustehen, dass in der Bernsteinsäure eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome weiter durch ein Wasserstoffatom vertretbar sei, durch welche Substitution dann die einbasische Verbindung: $HO.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\ H'\end{matrix}\Big\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}^{IV}, O$ entstände, aus welcher durch einfachen Oxydationsprocess Bernsteinsäure ebenso regenerirt würde, wie Essigsäure aus Aldehyd. Eine ähnliche Stellung nehmen die noch unbekannten Verbindungen: $2HO.\begin{matrix}(C_6H_3)'''\\ H\end{matrix}\Big\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}^{VI} O_2$; $HO.\begin{matrix}(C_6H_3)'''\\ H_2\end{matrix}\Big\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}^{VI}, O$ und $\begin{matrix}(C_6H_3)'''\\ H_3\end{matrix}\Big\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}^{VI}$ zur dreibasischen Aconitsäure ein. Selbstverständlich werden neben diesen auch solche Verbindungen existiren, welche statt Wasserstoff Alkoholradicale enthalten.

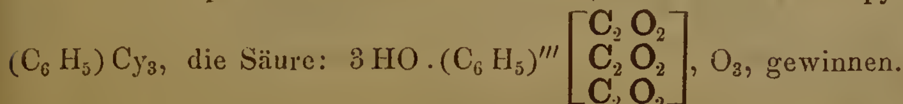
Eine zweite allgemein anwendbare Methode zur Darstellung einbasischer Carbonsäuren besteht in der Zersetzung, welche die Cyanüre der in ihnen enthaltenen Alkoholradicale durch Kochen mit Kalilauge oder verdünnten Säuren erleiden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich auf analoge Weise auch die Di- und Tricarbonsäuren werden darstellen lassen, sobald man nur erst die Cyanüre der in ihnen vorhandenen zwei- resp. dreiatomigen Radicale gewonnen hat. Wenn es gelingt, aus dem Aethylenchlorid: $(C_4H_4)Cl_2$, das Aethylencyanid: $(C_4H_4)Cy_2$, darzustellen, so wird dieses durch Kochen mit Kalilauge ohne Zweifel ebenso gradeauf in Ammoniak und Bernsteinsäure umgewandelt werden, wie unter gleicher Bedingung das Aethylcyanid zu Propionsäure wird:



$$\underbrace{(C_4H_5)C_2N}_{\text{Aethylcyanür}} + KO.3HO = \underbrace{KO.(C_4H_5)[C_2O_2],O}_{\text{propionsaures Kali}} + H_3N$$

$$\underbrace{(C_4H_4)''\Big\{\begin{matrix}C_2N\\ C_2N\end{matrix}}_{\text{Aethylencyanid}} + 2(KO.3HO) = \underbrace{2KO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix},O_2}_{\text{bernsteinsaures Kali}} + 2H_3N$$

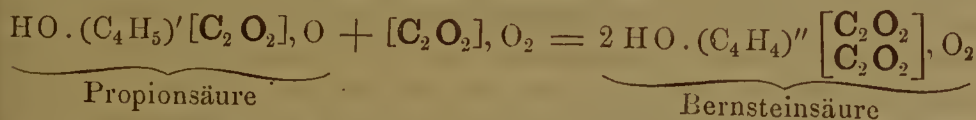
In gleicher Weise [1]) wird man aus den Cyanüren dreiatomiger Radicale die entsprechenden Tricarbonsäuren, z. B. aus dem Lipylcyanid:



$(C_6 H_5) Cy_3$, die Säure: $3 HO . (C_6 H_5)''' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right], O_3$, gewinnen.

Unzweifelhaft wird es dereinst gelingen, die organischen Monocarbonsäuren durch Zuführung von einem und zwei Atomen Kohlensäure direct in die Di- und Tricarbonsäuren zu verwandeln, gleich wie wir im Stande sind, ihnen unmittelbar ein Atom Schwefelsäure einzuverleiben, und so Verbindungen zu erzeugen, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Dicarbonsäuren haben, und wie wir ferner auch die Dicarbonsäuren durch Zuführung von 1 Atom Schwefelsäure in die entsprechenden dreibasischen Säuren (z. B. Bernsteinschwefelsäure) verwandeln.

Allerdings ist zur Zeit noch nicht abzusehen, wie man den Eintritt der mit so geringen Verwandtschaftskräften begabten Kohlensäure in die Zusammensetzung der Mono- und Dicarbonsäuren bewerkstelligen soll. Doch wird gelegentlich oder durch Induction sicher noch eine Methode aufgefunden werden, jene Processe zu effectuiren. Die angestrebte Umwandlung der Monocarbonsäuren in Dicarbonsäuren, z. B. der Propionsäure in Bernsteinsäure besteht zudem nicht bloss in der einfachen Aufnahme von einem Atom Kohlensäure, sondern wie die nachstehende Gleichung ausdrückt, so hat sich hierbei aus den Bestandtheilen der neu hinzutretenden Kohlensäure und des Radicals der Monocarbonsäure zugleich auch ein Atom Wasser zu bilden, welches sofort als zweites basisches Wasseratom fungirt:



$$\underbrace{HO . (C_4 H_5)' [C_2 O_2], O}_{\text{Propionsäure}} + [C_2 O_2], O_2 = \underbrace{2 HO . (C_4 H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right], O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

Zur Zeit bewirkt man die künstliche Darstellung der Dicarbonsäuren auf mehrerlei Art, wie zufällig die Erfahrung gelehrt hat, theils durch Gährung gewisser Pflanzensäuren, theils durch Erhitzen verschiedener fetter Säuren mit Kalihydrat, theils durch Oxydation kohlenstoff- und wasserstoffreicherer Verbindungen, besonders der fetten Säuren, mit Salpetersäure, endlich auch aus den Tricarbonsäuren durch Ausscheidung von einem Atom Kohlensäure. — Von den Tricarbonsäuren ist noch keine aus den Mono- oder Dicarbonsäuren, noch auch aus anderen heterogenen Stoffen künstlich erzeugt worden, höchstens ist es gelungen, eine Tricarbonsäure in eine andere, z. B. die Citronsäure in Aconitsäure, zu verwandeln.

Wie eben erwähnt, lassen sich die Tricarbonsäuren, und zwar im Allgemeinen leicht durch Erhitzen, in Kohlensäure und die zugehörige Dicarbonsäure spalten, wie die folgende Zersetzungsgleichung veranschaulicht:

[1]) Nach bereits geschehenem Druck des vorigen Bogens ersehe ich aus den *Proceedings of the Royal Society* Bd. 10, S. 574, dass es Simpson gelungen ist, das Aethylencyanid aus dem Aethylenbromid darzustellen, und in der S. 384 angedeuteten Weise, wie zu erwarten stand, in Bernsteinsäure zu verwandeln.

$$\underbrace{3\,HO\,.\,(C_6H_3)'''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_3}_{\text{Aconitsäure}} = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2}_{\text{Citraconsäure}} + C_2O_4$$

In diesen und anderen ähnlichen Fällen tritt eins der drei basischen Wasseratome seinen Wasserstoff an das dreiatomige Radical der Tricarbonsäure ab und erzeugt damit das zweiatomige Radical der resultirenden Dicarbonsäure, während der Sauerstoff zur Bildung der austretenden Kohlensäure Verwendung findet.

Man darf nach diesen Erfahrungen erwarten, dass im gleichen Sinne auch die Dicarbonsäuren sich unter günstigen Verhältnissen in Kohlensäure und die zugehörenden Monocarbonsäuren zerlegen lassen, z. B.:

die $\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$ in $\underbrace{HO\,.\,(C_4H_5)'\,[C_2O_2],\,O}_{\text{Propionsäure}}$ und C_2O_4

die $\underbrace{2\,HO.(C_{16}H_{16})''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O}_{\text{Sebacinsäure}}$ in $\underbrace{HO.(C_{16}H_{17})'[C_2O_2],O}_{\text{Pelargonsäure}}$ und C_2O_4

Die grosse Beständigkeit dieser Dicarbonsäuren bereitet der Realisirung dieses Processes einige Schwierigkeit. Bei der trocknen Destillation verwandeln sich dieselben unter Ausgabe von Wasser meist in Anhydride oder es findet eine tiefer eingreifende Zersetzung statt; beim Erhitzen mit starken Basen, z. B. mit schmelzendem Kalihydrat wirken diese erst bei einer sehr hohen Temperatur darauf ein, wobei die Monocarbonsäure gleich im Entstehungsmomente eine weitere Zersetzung erfährt, indem sie sofort in Kohlensäure und den zugehörigen Kohlenwasserstoff zerfällt. Auf diese Weise erklärt sich sehr einfach die neuerdings von Rieke[1]) beobachtete Umwandlung der Korksäure in den Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_{14}$, und der Sebacinsäure in den Kohlenwasserstoff: $C_{16}H_{18}$, wenn man sie mit Aetzbaryt erhitzt. In beiden Fällen sind diese Kohlenwasserstoffe nicht primäre, sondern secundäre Producte; sie verdanken ihre Entstehung den intermediären Verbindungen, nämlich einerseits der Oenanthylsäure, andererseits der Pelargonsäure, wie folgende Zersetzungsgleichungen aussprechen:

Erste Phase:

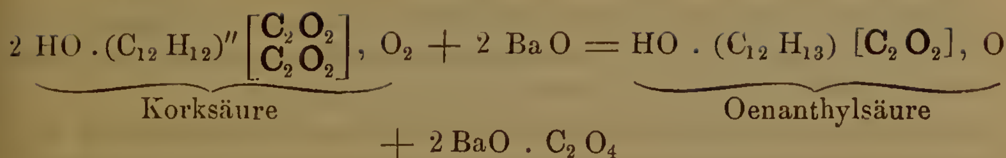
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_{16}H_{16})''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2}_{\text{Sebacinsäure}} + 2\,BaO = \underbrace{HO\,.\,(C_{16}H_{17})\,[C_2O_2],\,O}_{\text{Pelargonsäure}} + 2\,BaO\,.\,C_2O_4$$

Zweite Phase:

$$\underbrace{HO\,.\,(C_{16}H_{17})[C_2O_2],O}_{\text{Pelargonsäure}} + 2\,BaO = \underbrace{(C_{16}H_{17})H}_{\text{Caprylol}} + 2\,BaO\,.\,C_2O_4$$

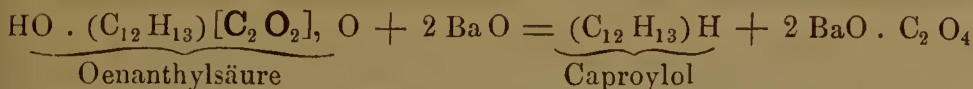
[1]) Annalen der Chemie Bd. 113, S. 106 und Bd. 115, S. 111.

Erste Phase:



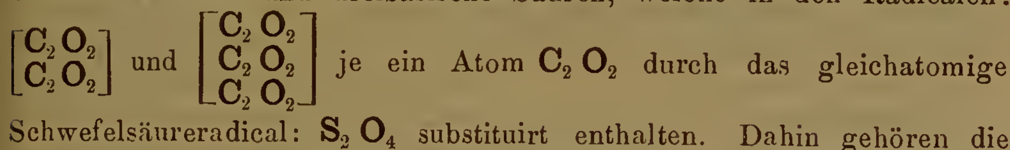
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_{12}H_{12})''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},\,O_2}_{\text{Korksäure}} + 2\,BaO = \underbrace{HO\,.\,(C_{12}H_{13})\,[C_2O_2],\,O}_{\text{Oenanthylsäure}}$$
$$+ 2\,BaO\,.\,C_2O_4$$

Zweite Phase:

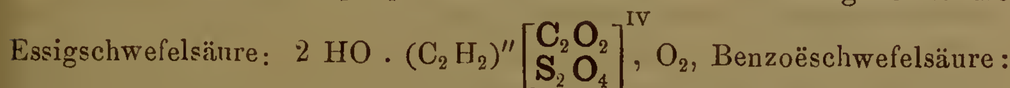


$$\underbrace{HO\,.\,(C_{12}H_{13})\,[C_2O_2],\,O}_{\text{Oenanthylsäure}} + 2\,BaO = \underbrace{(C_{12}H_{13})H}_{\text{Caproylol}} + 2\,BaO\,.\,C_2O_4$$

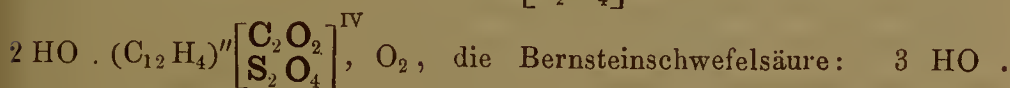
Neben den Di- und Tricarbonsäuren giebt es noch andere, ähnlich constituirte zwei- und dreibasische Säuren, welche in den Radicalen:



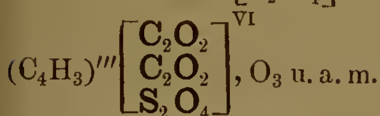
$\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}$ je ein Atom C_2O_2 durch das gleichatomige Schwefelsäureradical: S_2O_4 substituirt enthalten. Dahin gehören die



Essigschwefelsäure: $2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}^{IV},\,O_2$, Benzoëschwefelsäure:

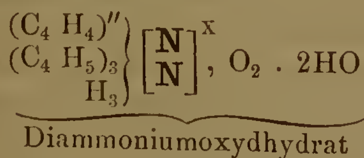


$2\,HO\,.\,(C_{12}H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}^{IV},\,O_2$, die Bernsteinschwefelsäure: $3\,HO\,.$

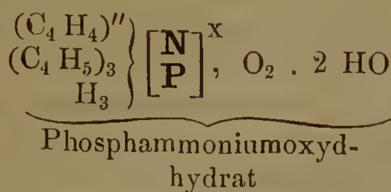


$(C_4H_3)'''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}^{VI},\,O_3$ u. a. m.

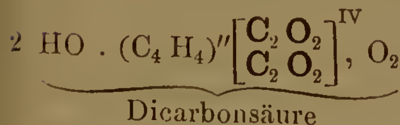
Diese Verbindungen, welche als Carbosulfonsäuren bezeichnet werden mögen, sind in gewisser Weise den kürzlich von Hofmann entdeckten, gerade für jene Betrachtungsweise, wie überhaupt für die theoretische Chemie sehr wichtigen Diaminen zu vergleichen, welche das eine der beiden Stickstoffatome durch ein Atom Phosphor substituirt enthalten. In welchem Sinne diese an und für sich sehr verschieden zusammengesetzten Körper doch analog sind, erhellt am deutlichsten aus nachstehender Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln, wozu ich einerseits das Aethylen-Triäthyl-Diammoniumoxydhydrat und das Aethylen-Triäthyl-Phosphammoniumoxydhydrat, andererseits die Aethylendicarbonsäure (Bernsteinsäure) und die Aethylencarbosulfonsäure (Propionschwefelsäure) als Beispiele wähle.



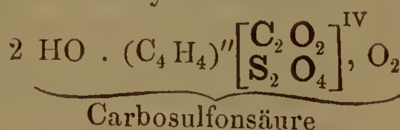
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}N\\N\end{bmatrix}^{X},\,O_2\,.\,2HO}_{\text{Diammoniumoxydhydrat}}$$



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}N\\P\end{bmatrix}^{X},\,O_2\,.\,2\,HO}_{\text{Phosphammoniumoxydhydrat}}$$



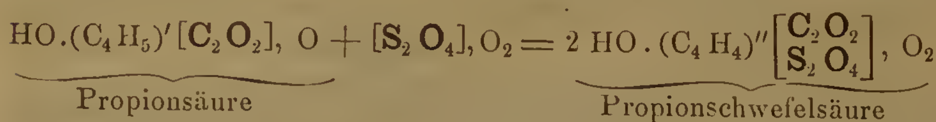
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}^{IV},\,O_2}_{\text{Dicarbonsäure}}$$



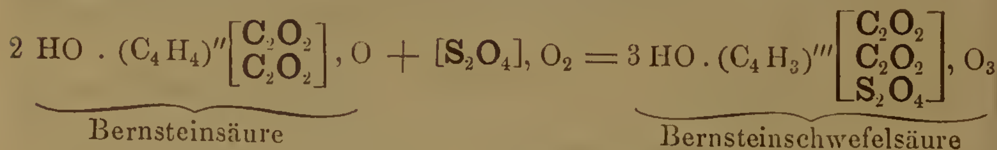
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}^{IV},\,O_2}_{\text{Carbosulfonsäure}}$$

Wie dort durch den Eintritt von ein Atom Phosphor an Stelle von ein Atom Stickstoff, so wird auch hier durch Austausch des Kohlensäureradicals gegen das Schwefelsäureradical in dem Hauptcharakter der Verbindungen keine wesentliche Veränderung hervorgebracht.

Jene Carbosulfonsäuren bilden sich leicht aus den betreffenden Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren durch directe Vereinigung mit einem Atom Schwefelsäureanhydrid im Sinne der folgenden Gleichungen:



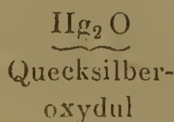
$$\underbrace{HO.(C_4H_5)'[C_2O_2], O}_{\text{Propionsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{2\ HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}, O_2}_{\text{Propionschwefelsäure}}$$



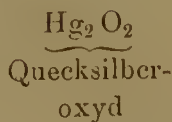
$$\underbrace{2\ HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}, O}_{\text{Bernsteinsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{3\ HO.(C_4H_3)'''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}, O_3}_{\text{Bernsteinschwefelsäure}}$$

Wie man sieht, wirkt die Schwefelsäure auf jene Säuren in der Weise ein, dass sie den Radicalen C_4H_5 und C_4H_4 je ein Atom Wasserstoff entzieht, und dasselbe disponirt, sich mit einem der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Schwefelsäure zu Wasser zu vereinigen, welches nachher in dem Producte als zweites, resp. drittes basisches Wasserstoffatom fungirt, während die Atomgruppe $[S_2O_4]$, von dem übrig gebliebenen Sauerstoffatom begleitet, mit dem Carbonyl, resp. Dicarbonyl, gleichwerthig zusammentritt.

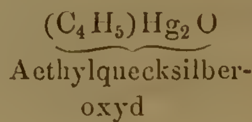
Es ist eine ebenso verbreitete, wie gänzlich irrige Vorstellung, dass die Malonsäure, Bernsteinsäure und die anderen homologen Glieder dieser Säurenreihe wirkliche Homologe der Oxalsäure: $2\ HO.\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}, O_2$ seien, und man betrachtet desshalb auch fast allgemein die Oxalsäure als Anfangsglied dieser Classe von zweibasischen Säuren. Wirklich scheint dazu bei oberflächlicher Betrachtung die Zusammensetzung der genannten Verbindungen zu berechtigen, da die Malonsäure sich durch den Mehrgehalt von C_2H_2, die Bernsteinsäure durch C_4H_4 u. s. f. von der Oxalsäure unterscheiden; indessen erkennt man bei genauerer Erwägung leicht, dass jene Dicarbonsäuren zu der Oxalsäure bloss entfernt in einem verwandtschaftlichen Verhältnisse stehen. Jene sind wirkliche Abkömmlinge der Kohlensäure, diese dagegen ist eine niedere Oxydationsstufe desselben Dicarbonradicals, fähig noch 2 Atome Sauerstoff aufzunehmen, und damit sich in Kohlensäure zu verwandeln. Es stehen die Oxalsäure, die hypothetische Dicarbonsäure und die Bernsteinsäure etwa in ähnlicher Beziehung zu einander, wie das Quecksilberoxydul zum Quecksilberoxyd und zum Aethylquecksilberoxyd:



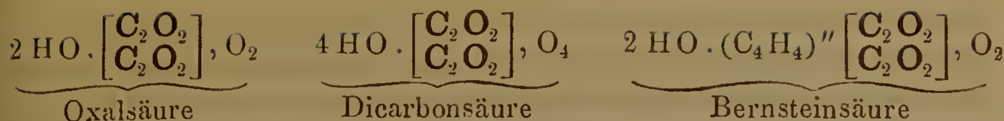
$\underbrace{Hg_2O}$ Quecksilberoxydul



$\underbrace{Hg_2O_2}$ Quecksilberoxyd



$\underbrace{(C_4H_5)Hg_2O}$ Aethylquecksilberoxyd



$$2\,HO.\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2 \qquad 4\,HO.\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_4 \qquad 2\,HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2$$

Oxalsäure — Dicarbonsäure — Bernsteinsäure

Die Oxalsäure nimmt eine gleiche Stellung zur Kohlensäure ein, wie das Kohlenoxyd, insofern als beide zweier Sauerstoffatome bedürfen, um zu Kohlensäure oxydirt zu werden. Wie diese Sättigungscapacität bei dem Kohlenoxyd auch durch die Aufnahme anderer Elemente befriedigt werden kann, so ist ohne Zweifel auch die Oxalsäure befähigt, unter günstigen Umständen den zwei Atomen Sauerstoff gleichwerthige, heterogene Radicale zu assimiliren, und es steht demnach in Aussicht, dass die Oxalsäure durch Vereinigung mit Aethylen sich direct in Bernsteinsäure umwandeln lassen werde, gleichwie es gelungen ist, das Kohlenoxyd in Ameisensäure überzuführen.

Die Bernsteinsäure und die homologen Säuren haben übrigens mit der Oxalsäure wirklich mehrfache Aehnlichkeit, was jedenfalls nicht unwesentlich dazu beigetragen hat, die seitherige Annahme ihrer Homologie und Analogie mit letzterer zu unterstützen. Jene Dicarbonsäuren sind gleich der Oxalsäure feste, in Wasser lösliche, zum Theil stark sauer reagirende und sauer schmeckende Säuren, partiell unzersetzt sublimirbar, ohne Geruch, und ebenso geneigt, mit einer grossen Zahl von Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze zu bilden. Durch die Mehrzahl dieser Eigenschaften unterscheiden sich die Dicarbonsäuren im gleichen Grade von den zugehörenden Monocarbonsäuren, ausserdem auch noch dadurch, dass man ihnen durch trockne Destillation oder durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure mehr oder weniger leicht die beiden basischen Wasseratome entziehen und sie in Anhydride verwandeln kann.

Die Tricarbonsäuren sind den Dicarbonsäuren im Allgemeinen sehr ähnlich, jedoch durch Erhitzen viel leichter zersetzbar, und wie es scheint auch nicht fähig, Anhydride zu liefern.

Es möge hier noch eine kurze Erörterung der Frage Platz finden, wodurch sich die zwei- und dreibasischen Säuren von den einbasischen unterscheiden, und welche Säuren wir überhaupt als zwei- und dreibasische anzusprechen haben, zumal in dieser Beziehung gegenwärtig einige Verwirrung herrscht.

Nach den besonders bei der Salicylsäure und Gallussäure (s. d.) gemachten Erfahrungen hat man ohne Weiteres nicht mehr diejenigen Säuren als zweibasische zu betrachten, deren Hydrate den Austausch zweier Wasserstoffatome durch Metalle gestatten, weil in manchen Säuren nicht bloss die basischen Wasserstoffatome, sondern ausserdem auch noch Radicalwasserstoffatome durch Metalle vertreten werden können. Für die Basicität einer Säure ist vielmehr allein die Anzahl von Sauerstoffatomen maassgebend, welche dieselbe ausserhalb ihres Radicals enthält. Die einbasischen Säuren, wie die fetten und aromatischen Säuren, sind eben

darum einbasisch, weil sie nur ein extraradicales Sauerstoffatom besitzen, die zweibasischen, z. B. die Bernsteinsäure, Schwefelsäure ff. desshalb zweibasisch, weil sie zwei extraradicale Sauerstoffatome haben, und endlich sind Citronsäure, Phosphorsäure u. a. aus ähnlichem Grunde dreibasisch. Vier- und noch mehrbasische Säuren sind keine bekannt, und scheinen überhaupt nicht zu existiren.

So einfach und zuverlässig dieses Basicitätsgesetz ist, so bleibt zu seiner Handhabung natürlich die wesentlichste Bedingung die, dass man wisse, wie viele von den verschiedenen Sauerstoffatomen einer Säure dem Radicale angehören, und wie viele ausserhalb desselben stehen. Diese Frage, durch Analogien und theoretische Schlussfolgerungen oft leicht zu beantworten, kann eben so oft zweifelhaft sein, und es bedarf daher gewisser Criterien, welche in solchen Fällen unser Urtheil leiten.

Diese Criterien, welche nicht in bloss äusserlichen Merkmalen bestehen, sondern mit der Zusammensetzungsweise der fraglichen Körper im genauesten Zusammenhange sich befinden, sind hauptsächlich folgende.

Die einbasischen Säuren, auch die stärksten, werden durch Aufnahme von ein Atom Metalloxyd oder von ein Atom eines Aethers für ein basisches Wasseratom vollkommen neutralisirt, die zweibasichen Säuren dagegen mit Ausnahme der allerschwächsten, wie der Kohlensäure, geben erst nach Aufnahme von zwei Atomen eines Metalloxyds oder Aethers neutrale Salze, und bilden mit einem Atom derselben saure Verbindungen, welche (etwa auch mit Ausnahme derjenigen von sehr schwachen Säuren) sauer schmecken und reagiren.

Bleibt es nach Feststellung dieser Verhältnisse aus einem oder dem anderen Grunde dennoch zweifelhaft, ob eine Säure ein- oder zweibasisch sei, so erlangt man darüber leicht Gewissheit dadurch, dass man ein oder mehrere Sauerstoffatome durch heterogene Elemente substituirt, und untersucht, welchen Einfluss solche Substitutionen auf den Charakter der resultirenden Verbindung und auf die Sättigungscapacität des Products ausüben. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Die Zusammensetzung der zweibasischen Bernsteinsäure: $2\,HO\,.\,(C_8H_4O_4)O_2$ gestattet, ihr Atomgewicht zu halbiren und, wie es früher wirklich geschah, sie als einbasische Säure anzusehen $= HO\,.\,(C_4H_2O_2)O$. In gleicher Weise lässt sich das durch Behandlung mit fünffach Chlorphosphor daraus resultirende Chlorid an und für sich sowohl nach der Formel: $(C_8H_4O_4)Cl_2$ wie als $(C_4H_2O_2)Cl$ zusammengesetzt betrachten. Dasselbe gilt von dem aus diesem leicht zu erhaltenden indifferenten Amid: $\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)'' \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$ oder $\left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)' \\ H_2\end{matrix}\right\} N$.

Wenn es nun aber gelingt, in dem Atomcomplex: $2\,HO\,.\,(C_8H_4O_2)\,O_2$, ein Atom Sauerstoff durch ein Atom Amid zu substituiren, und so eine Verbindung des Radicals $(C_8H_4O_2)$ zu gewinnen, welche, weil sie nur noch ein Atom extraradicalen Sauerstoff enthält, durch ein Atom Kalium-

oxyd völlig neutralisirt wird, also einbasisch ist (Succinaminsäure = $HO . (C_8 H_4 O_2) H_2 N, O$), so darf man daraus schliessen, dass die Bernsteinsäure nicht vier, sondern acht Atome Kohlenstoff enthält, und eine zweibasische Säure ist. Nur diejenigen Säuren, welche mehr als ein extraradicales Sauerstoffatom haben, können neben Diamiden, resp. Triamiden, auch Amidosäuren erzeugen, wogegen die einbasischen Säuren nur Monoamide geben.

In gleicher Weise sind die zweibasischen Säuren im Gegensatz zu den einbasischen fähig, ausser den indifferenten Chloriden noch einbasische Chlorinsäuren zu erzeugen, so die zweibasische Kohlensäure die in Verbindung mit Aether bekannte Chlorkohlensäure: $C_4 H_5 O . [C_2 O_2] Cl, O$, die Bernsteinsäure die noch aufzufindende Säure: $HO . (C_8 H_4 O_4) Cl, O$.

Diese wenigen Eigenthümlichkeiten genügen, um in zweifelhaften Fällen über die Basicität einer Säure Gewissheit zu erlangen. Wir charakterisiren hiernach die ein-, zwei- und dreibasischen Säuren, wie folgt:

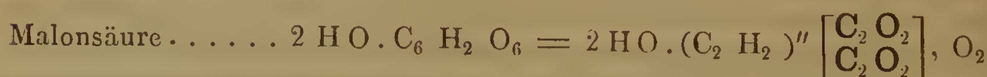
Die einbasischen Säuren bilden mit den Metalloxyden nur eine Reihe, nämlich nur neutrale Salze. Einige derselben liefern zwar auch saure Verbindungen, aber diese sind nicht im eigentlichen Sinne des Wortes saure Salze, sondern Doppelverbindungen der neutralen Salze mit den betreffenden Säurehydraten, welche meist geringe Beständigkeit haben. — Die einbasischen Säuren verbinden sich ferner mit den Oxyden der Aetherradicale bloss in einem einzigen Verhältnisse, und erzeugen damit nur neutrale Aetherarten. — Sie geben mit Ammoniak nur Monoamide und ihr sauerstoffhaltiges Radical vereinigt sich nur mit einem Atom Chlor zu einem Chlorid.

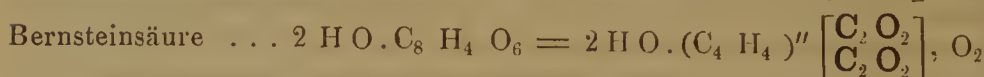
Die zweibasischen Säuren liefern mit den Metalloxyden zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, so wie mit den Oxyden der Alkoholradicale zwei Arten von Aethern, solche, welche je zwei Atome dieser Oxyde enthalten und die neutralen Aether der zweibasischen Säuren sind, und solche, welche nur ein Atom davon neben einem Atom basischen durch Metalloxyde leicht vertretbaren Wassers enthalten, die sogenannten Aethersäuren. — Sie geben ebenfalls mit Ammoniak zwei Reihen von Verbindungen, Diamide und einbasische Aminsäuren, und erzeugen durch Austausch des durch Chlor vertretbaren extraradicalen Sauerstoffs Dichloride und einbasische Monochlorinsäuren.

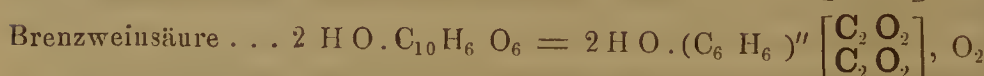
Die dreibasischen Säuren vereinigen sich mit den Metalloxyden in drei Verhältnissen, und zwar bilden sie mit 3 Atomen Metalloxyd die eigentlich neutralen, mit 2 Atomen Metalloxyd und einem basischen Wasseratome die einfach sauren, und mit einem Atom Metalloxyd neben zwei Atomen Wasser zweifach saure Salze. — In ähnlicher Weise erzeugen sie mit den Oxyden der Alkoholradicale neutrale, einfach- und zweifach-saure Aether. — Sie bilden mit Ammoniak ausser den indifferenten Triamiden sowohl einbasische Diaminsäuren, wie auch zweibasische Monoaminsäuren. Ueber ihre Chloride und Chlorinsäuren ist zur Zeit noch nichts be-

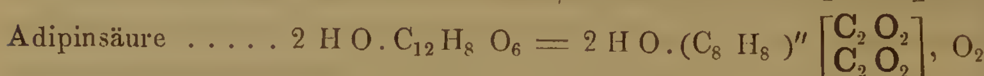
kannt. Dieselben werden, falls sie darstellbar sind, sehr unbeständige Verbindungen sein.

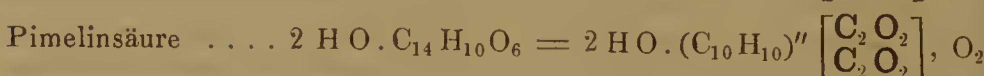
Von den den fetten Säuren zugehörenden zweibasischen Dicarbonsäuren kennt man zur Zeit erst eine viel geringere Anzahl, als fette Säuren dargestellt sind, nämlich die um je zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff differirenden acht Säuren:

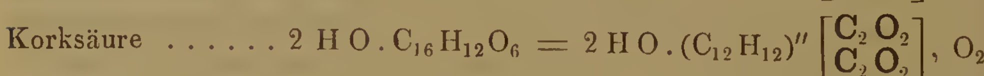

Malonsäure . . . . . . $2\,HO.C_6H_2O_6 = 2\,HO.(C_2H_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$

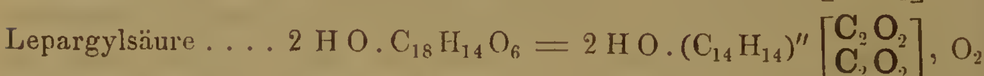

Bernsteinsäure . . . $2\,HO.C_8H_4O_6 = 2\,HO.(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$

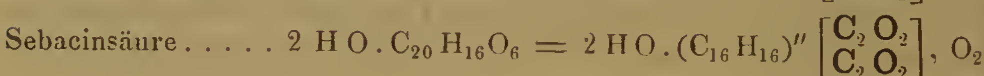

Brenzweinsäure . . . $2\,HO.C_{10}H_6O_6 = 2\,HO.(C_6H_6)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$


Adipinsäure . . . . . $2\,HO.C_{12}H_8O_6 = 2\,HO.(C_8H_8)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$


Pimelinsäure . . . . $2\,HO.C_{14}H_{10}O_6 = 2\,HO.(C_{10}H_{10})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$


Korksäure . . . . . . $2\,HO.C_{16}H_{12}O_6 = 2\,HO.(C_{12}H_{12})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$

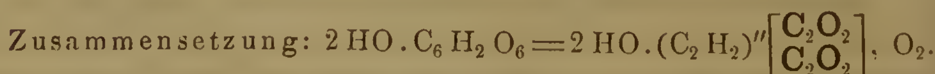

Lepargylsäure . . . . $2\,HO.C_{18}H_{14}O_6 = 2\,HO.(C_{14}H_{14})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$


Sebacinsäure . . . . . $2\,HO.C_{20}H_{16}O_6 = 2\,HO.(C_{16}H_{16})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$

Die kohlenstoffreicheren Glieder dieser Reihe sind noch aufzufinden; auch sind einige der aufgezählten Säuren muthmaasslich noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten, was hauptsächlich in der Schwierigkeit, die meist gemengt vorkommenden sehr ähnlichen Säuren scharf von einander zu trennen, seinen Grund hat.

Malonsäure.

Methylendicarbonsäure. — Ist von Dessaignes[1]) entdeckt und durch Oxydation aus der Aepfelsäure erhalten.


Zusammensetzung: $2\,HO.C_6H_2O_6 = 2\,HO.(C_2H_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$.

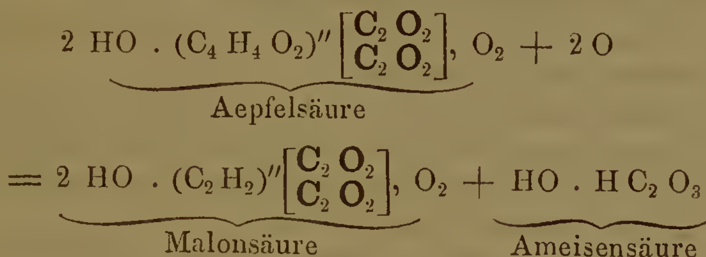
Die Malonsäure bildet grosse rhomboëdrische Krystalle von blättriger Structur, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmeckt stark sauer, schmilzt bei 140° C., und erleidet bei stärkerem Erhitzen, während sie sich verflüchtigt, eine partielle Zersetzung.

---

[1]) Annalen der Chem. Bd. 107, S. 251.

Die Darstellung der Malonsäure ist wenig ergiebig und ziemlich umständlich; sie geschieht auf folgende Weise: Man bringt in eine mässig concentrirte Lösung von Aepfelsäure, welche, um Erhitzung zu vermeiden, durch kaltes Wasser abgekühlt wird, ein Stück saures chromsaures Kali, und ersetzt dasselbe, wenn seine Wirkung erschöpft ist, durch ein anderes, bis ein der angewandten trockenen Aepfelsäure nahezu gleiches Gewicht des Chromsalzes verbraucht ist. Die Flüssigkeit giebt dabei Kohlensäure aus, und riecht nach Ameisensäure, während sie sich erst grün, dann blau und zuletzt braun färbt.

Diese Umwandlung der Aepfelsäure, welche wir als Oxybernsteinsäure: $2\,HO\,.\,(C_4\,H_4\,O_2)''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}, O_2$ auffassen, und welche sich von der Malonsäure durch den Mehrgehalt von $C_2\,H_2\,O_2$ unterscheidet, erfolgt durch Entziehung und Oxydation dieser Atomgruppe zunächst zu Ameisensäure nach folgender Gleichung und dann weiter zu Kohlensäure und Wasser:



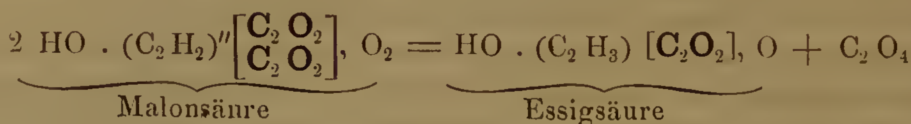
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4\,H_4\,O_2)''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}, O_2}_{\text{Aepfelsäure}} + 2\,O$$

$$= \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2\,H_2)''\begin{bmatrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{bmatrix}, O_2}_{\text{Malonsäure}} + \underbrace{HO\,.\,H\,C_2\,O_3}_{\text{Ameisensäure}}$$

Jene braune Flüssigkeit wird mit Wasser vermischt, mässig erwärmt und mit einem grossen Ueberschuss von Kalk versetzt, wodurch der grösste Theil des Chromoxyds niederfällt. Durch Auspressen und Filtriren erhält man eine grünliche Flüssigkeit, woraus essigsaures Bleioxyd ein Gemenge von chromsaurem und malonsaurem Bleioxyd fällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit nicht im Ueberschuss anzuwendender Salpetersäure behandelt, welche saures malonsaures Bleioxyd auszieht, das chromsaure Bleioxyd aber ungelöst zurücklässt. Das von letzterem getrennte saure Filtrat setzt, wenn es zu drei Viertheilen mit Ammoniak gesättigt wird, das malonsaure Bleioxyd in weissen Flocken wieder ab, die im Verlauf einiger Stunden viel dichter werden. Das Salz wird auf dem Filter ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt und mittelst Schwefelwasserstoff zerzetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit setzt, wenn man sie in gelinder Wärme concentrirt, die Malonsäure in krystallinischen Blättchen ab. Die grünliche oder bläuliche syrupartige Mutterlauge besteht aus Aepfelsäure mit etwas Chromoxyd. Die durch Umkrystallisiren gereinigte lufttrockene Malonsäure enthält kein Krystallwasser.

Ueber das chemische Verhalten der Malonsäure ist wenig bekannt. Wird sie etwa 10 Grade über ihren Schmelzpunkt hinaus, bis 150° C. erhitzt, so schäumt sie auf und entwickelt Kohlensäure. Bei der trockenen Destillation geht Essigsäure und unveränderte Malonsäure über, ohne dass

ein Rückstand hinterbleibt. Sie erfährt also partiell die S. 386 besprochene Zersetzung in Kohlensäure und die zugehörende Monocarbonsäure:



$$2\ HO \cdot (C_2H_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2 = HO \cdot (C_2H_3)\,[C_2O_2], O + C_2O_4$$

Malonsäure — Essigsäure

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sie sich ebenfalls unter Färbung.

Die verdünnte Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen pulverigen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine beim Erwärmen sich schwärzende Fällung; sie reducirt auch Chlorgold beim Erhitzen. Die concentrirte Lösung der Säure erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd keine Fällung, wohl aber giebt sie mit essigsaurem Kalk und Baryt, wie auch mit salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge, die sich bei Zusatz von mehr Wasser lösen.

Das neutrale Kali- und Ammoniumoxydsalz sind zerfliesslich, aber an trockener Luft krystallisirbar.

Die sauren Salze dieser Basen erhält man dagegen leicht in grossen gut ausgebildeten Krystallen. Das saure malonsaure Ammoniak zerlegt sich bei der trockenen Destillation in essigsaures Ammoniak, Kohlensäure und zweifach kohlensaures Ammoniak.

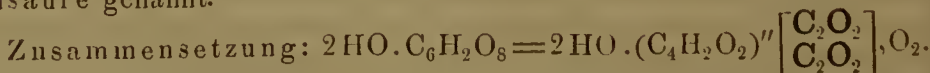
Das Barytsalz bildet seideartige Büschel, das Kalksalz kleine durchsichtige Nadeln. Beide werden durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit den Salzlösungen der betreffenden Basen erhalten.

Das malonsaure Silberoxyd: $2\,AgO \cdot C_6H_2O_6$, fällt beim Vermischen des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als krystallinisches Pulver nieder, welches Kochen verträgt, ohne sich zu schwärzen.

Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes entfärbt Eisenchlorid vollständig, verhindert aber die Fällung des Eisenoxyds durch nachherigen Zusatz von Ammoniak nicht.

Oxymalonsäure.

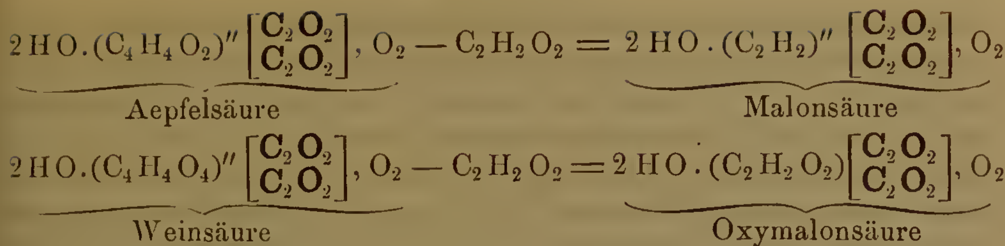
Oxymethylendicarbonsäure. Ist von Dessaignes[1]) Tartronsäure genannt.



Zusammensetzung: $2\,HO.C_6H_2O_8 = 2\,HO.(C_4H_2O_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right], O_2$.

Sie steht zur Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) in der nämlichen Beziehung, wie die Malonsäure zur Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure) und wird aus jener ebenfalls durch Oxydation erhalten:

[1]) Annalen der Chemie Bd. 82, S. 362 u. Bd. 89, S. 339.



$$2\,HO.(C_4H_4O_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}, O_2 - C_2H_2O_2 = 2\,HO.(C_2H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}, O_2$$

Aepfelsäure — Malonsäure

$$2\,HO.(C_4H_4O_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}, O_2 - C_2H_2O_2 = 2\,HO.(C_2H_2O_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}, O_2$$

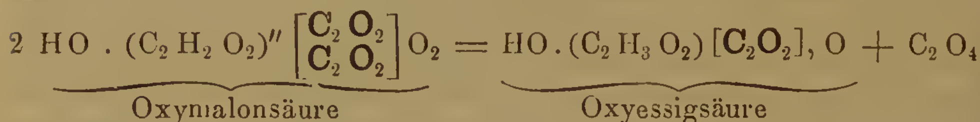
Weinsäure — Oxymalonsäure

Jene Oxydation der Weinsäure ist von Dessaignes auf andere Weise bewirkt, als er aus der Aepfelsäure die Malonsäure erhalten hat, nämlich durch Salpetersäure, oder vielmehr durch freiwillige Zersetzung einer aus Weinsäure durch Behandlung mit Salpetersäure hervorgehenden Verbindung, welche muthmaasslich Nitroweinsäure ist. Man erhält zunächst letztere auf folgende Weise: Sehr feingepulverte Weinsäure wird mit dem $4^1/_2$fachen Gewicht Salpetersäurehydrat übergossen, worin sie sich rasch auflöst, die Lösung dann mit dem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat versetzt und geschüttelt. Sie wird dabei zu einem weissen Brei, welcher an Stärkekleister erinnert. Diese Masse wird von der darin enthaltenen Schwefelsäure am besten dadurch befreit, dass man sie ein bis zwei Tage zwischen zwei porösen Platten unter einer Glocke liegen lässt. Man erhält so eine leichte, weisse, seideartige Masse, welche an der Luft reichliche weisse Dämpfe ausstösst. Sie wird am besten auf die Weise weiter gereinigt, dass man sie in kaum lauem Wasser löst und die Lösung sofort durch Eiswasser abkühlt. Die Flüssigkeit wird dann zu einer aus seideartigen, verschlungenen Krystallen bestehenden Masse, welche auf einem Filter zertheilt, viel Mutterlauge abgiebt, und dabei an Volumen bedeutend abnimmt. Man presst die Krystalle zuletzt zwischen Fliesspapier aus.

Wird diese sehr unbeständige Verbindung, die muthmaassliche Nitroweinsäure, in Wasser gelöst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen, so erleidet sie bald eine Zersetzung, welche sich durch Gasentwickelung und auch dadurch zu erkennen giebt, dass die Flüssigkeit eine bläuliche Farbe annimmt. Das entweichende Gas ist eine Mischung von $^5/_6$ Vol. Stickoxyd und $^1/_6$ Vol. Kohlensäure. Wenn nach einigen Tagen die Gasentwicklung aufhört, so lässt man die Flüssigkeit an einem kaum 30° C. warmen Orte durch langsame Verdunstung sich concentriren, worauf die gebildete Oxymalonsäure zuletzt in Krystallen anschiesst. Wird die Lösung stärker (auf 40° bis 50° C.) erhitzt, so tritt lebhaftes Aufbrausen ein durch entweichende reine Kohlensäure, und bei nachheriger Concentration liefert sie, statt der Oxymalonsäure, fast nur Oxalsäure. Oft ist auch der durch Verdunstung bei niederer Temperatur gewonnenen Oxymalonsäure eine kleine Menge Oxalsäure beigemischt.

Die Oxymalonsäure krystallisirt in ziemlich grossen klaren Prismen, welche an der Luft bald ihre Durchsichtigkeit behalten, bald undurchsichtig und dann gleichsam faserig werden. Sie enthält kein Krystall-

wasser. Ihre wässerige Lösung verträgt Siedhitze ohne Zersetzung. Ueber ihr chemisches Verhalten ist wenig bekannt. Nur ihr Verhalten beim Erhitzen ist von Dessaignes genauer studirt. Derselbe hat gefunden, dass sie bei 160° C. unter Entwickelung einer grossen Menge Kohlensäure und Ausstossung eines eigenthümlich sauren Geruchs schmilzt. Nach fortgesetztem Erhitzen auf 180° C. ist sie schliesslich gänzlich in Kohlensäure, Wasser und das Bd. I, S. 688 beschriebene Glycolid zersetzt, welches in der Retorte zurückbleibt. Das Glycolid tritt hierbei jedenfalls als secundäres Zersetzungsproduct der primär sich bildenden Oxyessigsäure auf, von welcher sie sich durch den Mindergehalt der Elemente von zwei Atomen Wasserstoff und Sauerstoff unterscheidet. Das Verhalten der Oxymalonsäure in höherer Temperatur ist hiernach dem der Malonsäure ganz analog; denn während diese sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Essigsäure spaltet, zerlegt sich die Oxymalonsäure bei fast genau derselben Temperatur in Kohlensäure und Oxyessigsäure:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2O_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Oxymalonsäure}} = \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3O_2)\,[C_2O_2],O}_{\text{Oxyessigsäure}} + C_2O_4$$

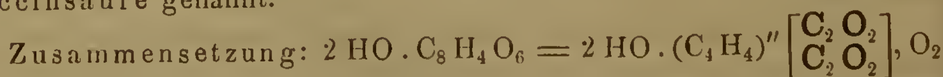
welche letztere dann sofort weiter in Glycolid: $C_4H_2O_4$ und Wasser zerfällt. — Bei rascher Destillation der Oxymalonsäure über der Lampe soll nach Dessaignes eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische und etwas flüchtige Säure übergehen. Muthmaasslich ist dieselbe nichts Anderes als Oxyessigsäure.

Die wässerige Lösung der Oxymalonsäure giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kupferoxyd keine Fällungen, wohl aber mit den essigsauren Verbindungen von Baryt, Kupferoxyd und Kalk, von denen letztere in Chlorammonium löslich ist, mit Eisenchlorid selbst nicht bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak. Sie erzeugt ferner Niederschläge mit den salpetersauren Salzen von Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul, wie mit Quecksilberchlorid. Alle diese Niederschläge werden schnell krystallinisch und schwer. Das neutrale Ammoniaksalz fällt Chlorbaryum, Chlorcalcium und auch Platinchlorid.

Das Silbersalz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ist nach der Formel: $2\,AgO\,.\,C_6H_2O_8$ zusammengesetzt. Beim Erhitzen auf 100° C. erleidet es Zersetzung.

Bernsteinsäure.

Aethylendicarbonsäure. — Ist auch Succinylsäure oder Succinsäure genannt.



Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_8H_4O_6 = 2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}, O_2$

Die Bernsteinsäure krystallisirt ohne Krystallwasser in farblosen.

rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, die dem monoklinometrischen Systeme angehören. Sie ist geruchlos, hat einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack, ist in Wasser leicht löslich. 1 Theil Säure löst sich in 23 Thln. kaltem und in 3 Thln. kochendem Wasser. In Alkohol ist sie weniger leicht, in Aether nur schwierig löslich. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig. Beim Kochen der wässerigen Lösung geht nur äusserst wenig davon mit den Wasserdämpfen über. Sie fängt bei 140° C. an zu sublimiren, schmilzt bei 180° C. und siedet bei 235° C., wobei sie sich in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerlegt. Diese Zersetzung erfolgt partiell und langsam auch schon bei 140° C. — Ihre Dämpfe reizen ausserordentlich stark zum Husten.

Die Bernsteinsäure, als Product der trocknen Destillation des Bernsteins, wurde schon 1550 von Agricola beobachtet, aber erst 1675 von Lemery als eine Säure erkannt. Ihre Zusammensetzung wurde viel später, erst in diesem Jahrhundert, von Berzelius festgestellt. Man hat sie neuerdings aus verschiedenen anderen Stoffen darzustellen gelernt, und gewinnt sie gegenwärtig vorzüglich aus dem äpfelsauren Kalk durch Gährung. Sie ist ausserdem in verschiedenen Pflanzen wie auch im Thierkörper fertig gebildet aufgefunden, so von Köhncke [1]) neben Aepfel- und Citronsäure in den Lattigarten (*Lactuca sativa* und *Lactuca virosa*), von Zwenger [2]) im Wermuth, von Heintz [3]) in der Flüssigkeit der Echinococcenbälge, von v. Gorup-Besanez [4]) in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Milz- und Schilddrüse des Ochsen, von Bödecker [5]) in der durch Punction aus der Lebercyste entleerten Flüssigkeit.

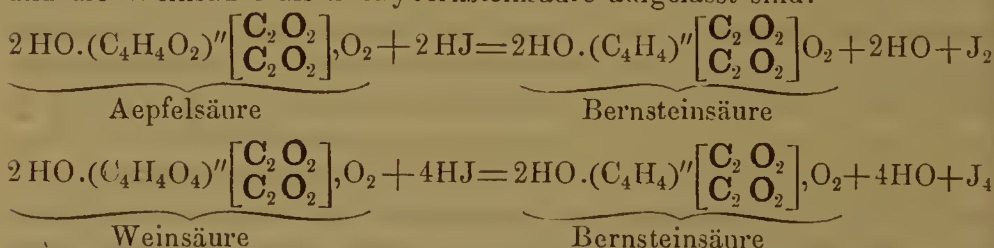
Die Bernsteinsäure wird endlich durch chemische Zersetzungen, besonders durch Oxydation mittelst Salpetersäure und durch Gährung aus den verschiedensten Körpern gewonnen. Es sind vorzüglich die Fette und die kohlenstoffreicheren fetten Säuren, welche durch Kochen mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydirt werden. Doch ist die Ausbeute immer eine verhältnissmässig geringe, und die Reindarstellung der nach diesem Verfahren dargestellten Bernsteinsäure um so schwieriger, als meist noch andere Glieder dieser Reihe der Dicarbonsäuren, namentlich die Korksäure, mit ihr zugleich gebildet werden. Auf diese Weise ist Bernsteinsäure dargestellt von Bromeis [6]) aus Stearinsäure, von Radcliff [7]) aus dem Wallrath, von Ronalds [8]) aus dem Wachs, von Sthamer [9]) aus dem japanischen Wachs, von Dessaignes [10]) aus der Buttersäure, sodann von Bouis [11]) aus dem Caprylalkohol, von Arppe [12]) aus der Sebacinsäure.

Durch Gährung sind in Bernsteinsäure umgewandelt: das Asparagin (Amidosuccinaminsäure) (Piria [13]), die Kalksalze der Asparaginsäure

[1]) Archiv der Pharmacie, Bd. 39, S. 153. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. 48, S. 122. — [3]) Annalen der Physik, Bd. 80, S. 114. — [4]) Annalen der Chemie, Bd. 98, S. 28. — [5]) Schmidt's Jahrb. der ges. Med. Bd. 90, S. 150. — [6]) Annalen der Chemie Bd. 35, S. 90. — [7]) Daselbst, Bd. 43, S. 349. — [8]) Daselbst, Bd. 43, S. 356. — [9]) Daselbst, Bd. 43, S. 346. — [10]) Daselbst, Bd. 74, S. 361. — [11]) Daselbst, Bd. 80, S. 303. — [12]) Daselbst, Bd. 95, S. 242. — [13]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 22, S. 160, im Auszuge in Annalen der Chemie Bd. 68, S. 343.

(Amidobernsteinsäure), Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure), sowie der Fumarsäure, Maleinsäure, Aconitsäure mittelst faulen Käses (Dessaignes[1]); ferner Erbsenmehl, die fettfreie Emulsion von süssen Mandeln, Nüsse und Buchweizen u. a. m. (Dessaignes). — Nach Pasteur[2]) bildet sich auch bei der geistigen Gährung des Zuckers stets Bernsteinsäure, meist im Betrage von ½ Procent des vergohrenen Zuckers. Sie findet sich desshalb auch im Wein.

Theoretisch interessant ist die von Rud. Schmitt[3]) kürzlich entdeckte Bildung der Bernsteinsäure aus der Aepfelsäure und Weinsäure durch Reduction mittelst Jodwasserstoffs. Werden die concentrirten wässerigen Lösungen der Aepfelsäure oder Weinsäure mit Jodwasserstoffsäuregas gesättigt und in einer hermetisch verschlossenen Röhre sechs bis acht Stunden lang auf 130° C. resp. 120° C. erhitzt, so findet sich die erstere fast völlig, letztere grösstentheils in Bernsteinsäure umgewandelt und eine grosse Menge Jod ausgeschieden. Hierbei wird den beiden Säuren, welche sich durch den Mehrgehalt von zwei resp. vier Sauerstoffatomen von der Bernsteinsäure unterscheiden, durch den Wasserstoff des Jodwasserstoffs einfach dieser Sauerstoff entzogen, wie folgende Gleichungen aussprechen, in welchen die Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure und die Weinsäure als Dioxybernsteinsäure aufgefasst sind:



$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4O_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2}_{\text{Aepfelsäure}} + 2\,HJ = \underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2\,HO + J_2$$

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4O_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2}_{\text{Weinsäure}} + 4\,HJ = \underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix},O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + 4\,HO + J_4$$

Jener Process erklärt zugleich auch in sehr einfacher und durchaus befriedigender Weise die Bildung der Bernsteinsäure durch Gährung aus der Aepfelsäure. Bei gut geleitetem Gährungsprocess wird kein Wasserstoff frei, sondern vollständig zur Reduction der Aepfelsäure im Sinne obiger Gleichung verwandt. Bei zu stürmischer Gährung wird der Erfahrung gemäss neben Kohlensäure auch Wasserstoff entwickelt, und dann wird die Ausbeute an Bernsteinsäure geringer, dagegen Buttersäure erzeugt, deren Bildung aus der Bernsteinsäure durch weiter gehenden Reductionsprocess geschieht. Es dürfte zu versuchen sein, ob nicht durch geeignete Reductionsmittel die Bernsteinsäure direct in Buttersäure verwandelt werden kann.

Zur praktischen Darstellung der Bernsteinsäure dient gegenwärtig fast ausschliesslich der Bernstein und der saure äpfelsaure Kalk.

---

[1]) Compt. rend. Bd. 31, S. 432; Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 15, S. 253; Journal de Pharm. [3] Bd. 25, S. 27 und Bd. 32, S. 50. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 105, S. 264, ferner in Compt. rend. Bd. 45, S. 1149. — [3]) Annalen der Chemie Bd. 114, S. 106.

Im Bernstein ist Bernsteinsäure nur in sehr geringer Menge fertig gebildet enthalten. Die reichste Ausbeute an dieser Säure erhält man daraus durch wiederholtes Kochen mit Salpetersäure (Döpping[1]), doch ist diese Methode wegen des Verbrauchs der grossen Menge Salpetersäure nicht vortheilhaft. Man bereitet sie desshalb aus dem Bernstein meist durch trockene Destillation. Derselbe wird in einer zu $^3/_4$ damit gefüllten Retorte im Sandbade bei allmälig verstärktem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt. Die Operation ist beendigt, sobald die geschmolzene Masse nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig, ohne weisse Dämpfe auszustossen, fliesst. (Dieser Rückstand ist das sogenannte Bernsteincolophonium, welches in Terpentinöl mit Zusatz von Leinölfirniss gelöst, den Bernsteinfirniss oder Bernsteinlack giebt.) In der während der Destillation gut abzukühlenden Vorlage und im Retortenhalse findet sich die gebildete Bernsteinsäure theils als Sublimat, theils in dem zugleich gebildeten Wasser gelöst, aber noch mit einem gefärbten und stark riechenden brenzlichen Oele verunreinigt. Dieses Oel lässt sich durch Filtration des erhitzten wässerigen Destillats und Krystallisation nur zum Theil entfernen. Vollständige Reinigung bewirkt man durch Behandlung der filtrirten gelben Flüssigkeit mit Blutkohle, Chlor oder durch halbstündiges Kochen der rohen gefärbten Säure mit dem vierfachen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure, worauf man die saure Flüssigkeit in einer Schale unter Umrühren rasch krystallisiren lässt. Die auf einem Filter gesammelte, mit Wasser gewaschene Säure ist nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein.

Die ergiebigste Ausbeute an reiner Bernsteinsäure liefert die Gährung des äpfelsauren Kalks. Als Gährungsmittel dient sowohl Hefe wie fauler Käse. Liebig[2]) hat dazu folgende Vorschrift gegeben.

Man versetzt ein Gemenge von 1 Thl. rohen äpfelsauren Kalk und 5 bis 6 Thln. Wasser mit $^1/_2$ Thl. gewöhnlicher Bierhefe, und stellt das Gemisch an einen mässig warmen Ort. Sehr bald tritt eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure ein, und nach Verlauf von drei Tagen wird der aufgeschlämmte äpfelsaure Kalk körnig, schwer und krystallinisch. Diese Körner werden im weiteren Verlauf der Gährung immer grösser, und mit Vollendung derselben, die an dem Aufhören der Gasentwickelung zu erkennen ist, verliert die Mischung ganz ihre frühere schlammige Beschaffenheit. Diese Krystallkörner, welche unter dem Mikroskop aus sternförmig vereinigten, durchsichtigen Nadeln zusammengesetzt erscheinen, sind eine Doppelverbindung von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält essigsauren Kalk.

Eine zweite, ebenfalls von Liebig gegebene Vorschrift ist folgende: Drei Pfund roher äpfelsaurer Kalk von der Beschaffenheit, wie man ihn aus dem ausgepressten Vogelbeersaft nach zwei- oder dreimaligem Aus-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 49, S. 350.
[2]) Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 104.

waschen mit Wasser erhält, und welcher hierdurch von beigemengtem Zucker vollkommen befreit sein muss, werden mit 10 Pfund Wasser von 40° C. in einem irdenen Topfe eingeteigt, und dieser Mischung 4 Unzen fauler (nicht frischer) Käse zugesetzt, welcher zuvor mit Wasser zu einer Emulsion zerrieben war. An einem 30° bis 40° C. warmen Orte stellt sich sehr bald eine Gasentwickelung ein, welche 5 bis 6 Tage anhält. — Bei Anwendung einer viel grösseren Menge Käse wird die Gährung leicht zu stürmisch. Neben Kohlensäure entweicht dann zugleich Wasserstoff und man gewinnt nur wenig Bernsteinsäure, dagegen viel Buttersäure.

Kohl[1]), welcher über die günstigsten Gährungsverhältnisse weitere Versuche angestellt hat, lässt die Gährung an einem 15° bis 30° C. warmen Orte sich vollziehen. Bei gut verlaufendem Process verbreitet die gährende Flüssigkeit einen ausnehmend widerlichen Geruch nach faulem Käse. Bei dieser niedrigeren Temperatur ist die Gährung erst nach 8 bis 14 Tagen, zuweilen noch später beendet. Die Mischung muss während dem täglich wenigstens ein Mal umgerührt werden.

Der auf die eine oder andere Weise gewonnene körnig krystallinische Absatz, das Doppelsalz von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk, wird auf einem Seihtuch gesammelt, mehrmals mit kaltem Wasser abgewaschen, und darauf in einem geeigneten Gefässe so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr bemerkbar ist. Man fügt alsdann eine der verbrauchten Schwefelsäure gleiche Menge derselben hinzu, erhitzt die ganze Mischung zum Sieden und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die körnige Beschaffenheit völlig verschwunden ist. Die hernach vom ausgeschiedenen Gyps getrennte Flüssigkeit, welche sauren bernsteinsauren Kalk und Bernsteinsäure enthält, wird abgedampft, bis sich an der Oberfläche eine Krystallhaut zeigt, und dann mit so viel concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, bis kein Niederschlag von Gyps mehr entsteht. Die Flüssigkeit erstarrt durch den neugebildeten Gyps meist zu einer breiartigen Masse; sie wird mit Wasser verdünnt, und die Bernsteinsäure durch Auswaschen getrennt, welche nach dem Abdampfen und Abkühlen bräunlich gefärbt und mit etwas Gyps gemengt auskrystallisirt. Sie wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, dann auf einem Trichter mit kaltem Wasser abgewaschen, und nochmals aus gereinigte Blutkohle enthaltendem Wasser krystallisirt. Sie ist nun blendend weiss. Von der letzten Spur beigemengten Gypses kann sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Sublimation vollends befreit werden. Man gewinnt auf diese Weise aus drei Pfund trocknem äpfelsauren Kalk ein Pfund blendend weisse Bernsteinsäure.

Die käufliche Bernsteinsäure ist bisweilen verfälscht. Beimengungen anorganischer Substanzen, wie Alaun, schwefelsaures Kali u. a.,

[1]) Chemisches Centralblatt 1856, S. 65.

lassen sich leicht durch den Rückstand nachweisen, welcher beim Erhitzen der damit vermengten Säure auf dem Platinblech hinterbleibt. Beigemengten Salmiak erkennt man durch Zusammenreiben mit überschüssigem Aetzkalk an dem Ammoniakgeruch, Weinstein dadurch, dass die weinsteinhaltige Säure beim Erhitzen auf dem Platinblech einen starken kohligen Rückstand hinterlässt.

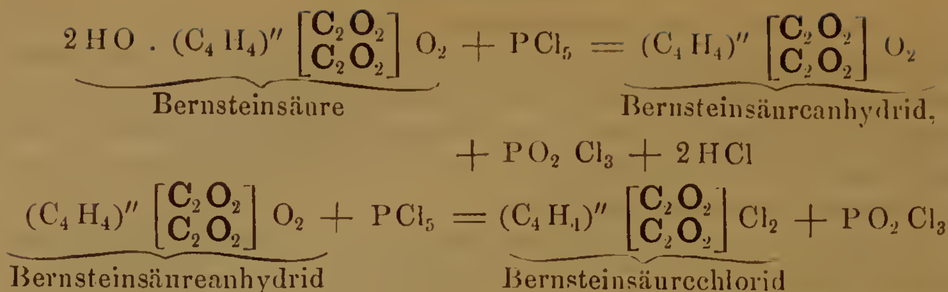
Die Bernsteinsäure findet Anwendung, ausser zu chemischen Zwecken, besonders in der Medicin. Die officinelle, durch Sublimation aus dem Bernstein bereitete Bernsteinsäure ist nicht die chemisch reine, sondern noch etwas gelb gefärbt; sie enthält von dem bei der Destillation mit ihr übergehenden riechenden Bernsteinöl beigemengt, dem sie ihre medicinische Wirksamkeit wesentlich verdankt.

Verwandlungen der Bernsteinsäure. Die Bernsteinsäure ist eine ausserordentlich beständige Säure. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich vollständig, unter partieller Zersetzung in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid, welche sich in der Kälte wieder zu Bernsteinsäurehydrat vereinigen. Vollständig wird jene Zersetzung durch einige Male wiederholte Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure bewirkt.

Salpetersäure und wässerige Chromsäure, wie auch Schwefelsäurehydrat verändern die Bernsteinsäure selbst beim Erhitzen nicht. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sie sich unter Erhitzung zu dreibasischer Bernsteinschwefelsäure. — Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure soll sie zu Essigsäure oxydirt werden.

Auch Chlorgas oder eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure lassen die Bernsteinsäure unverändert. — Brom wirkt beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren zersetzend darauf ein. Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Bernsteinsäure mit Brom wird dieselbe, je nachdem man mehr oder weniger verdünnte Lösung anwendet, in Mono- und Dibrombernsteinsäure verwandelt (Kekulé).

Fünffach-Chlorphosphor verändert die Bernsteinsäure sehr leicht, und erzeugt damit je nach der Menge desselben zwei verschiedene Producte. Lässt man gleiche Aequivalente auf einander einwirken, so erfolgt die Zersetzung in der Weise, dass der Fünffach-Chlorphosphor der Bernsteinsäure die beiden basischen Wasseratome entzieht, und sie in wasserfreie Bernsteinsäure verwandelt. Bei Anwendung der doppelten Menge des Fünffach-Chlorphosphors erstreckt sich die zersetzende Wirkung weiter auch auf die Bernsteinsäure, indem das primär gebildete Bernsteinsäureanhydrid seine beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen Chlor austauscht unter Bildung von Phosphoroxychlorid:



Mit schmelzendem Kalihydrat lässt sich die Bernsteinsäure ziemlich stark erhitzen, ohne verändert zu werden. Bei einer gewissen Temperatur zerfällt sie damit in propionsaures und kohlensaures Kali [1]) (vergl. S. 386). Doch ist es schwer, diese Temperaturgrenze genau inne zu halten. Bei wenig stärkerer Hitze entweicht unter Aufschäumen ein entzündliches Gas (Wasserstoff), und im Rückstande findet sich dann eine reichliche Menge essigsaures Kali. Wöhler und Liebig haben in dieser geschmolzenen Masse ausserdem Oxalsäure gefunden.

Durch den elektrolytisch entbundenen Sauerstoff wird die an ein Alkali gebundene Bernsteinsäure in concentrirter wässriger Lösung zu Kohlensäure und Methyloxyd oxydirt.

Wasserfreie Bernsteinsäure (Bernsteinsäureanhydrid): $C_8 H_4 O_6 = (C_4 H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$. Die Dicarbonsäuren, obwohl sie im Allgemeinen viel stärkere saure Eigenschaften haben, als die correspondirenden Monocarbonsäuren, halten doch ihre basischen Wasseratome viel weniger fest gebunden. Es ist noch bei keiner der zahlreichen Monocarbonsäuren gelungen, das basische Wasseratom durch Erhitzen für sich oder mit wasserfreier Phosphorsäure abzuscheiden, wogegen bei gleicher Behandlung die Dicarbonsäuren, so weit sie die erforderliche Temperatur ohne Zersetzung vertragen, ziemlich leicht Anhydride liefern. Auch Behandlung der Dicarbonsäuren mit einem gleichen Aequivalent Fünffach-Chlorphosphor (s. oben) bietet ein Mittel dar zur Darstellung der wasserfreien Säuren, während die wasserfreien Monocarbonsäuren sich nur durch Behandlung ihrer trocknen Alkalisalze mit den betreffenden Säurechloriden darstellen lassen.

Ferner scheinen die Dicarbonsäuren viel weniger leicht, als die Monocarbonsäuren, wasserfreie Doppelsäuren zu bilden. Versucht man bernsteinsaures Natron mit Chlorbenzoyl zu zersetzen, so entsteht nicht Bernsteinsäure-Benzoësäure, sondern nur eine Mischung von wasserfreier Bernsteinsäure und Benzoësäureanhydrid (Gerhardt und Chiozza [2]). Die einzige derartige bis jetzt bekannte Verbindung ist die S. 281 beschriebene Methylsalicylsäure-Bernsteinsäure.

---

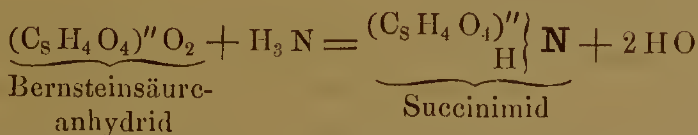
[1]) Koch, Annalen der Chemie Bd. 119, S. 173.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 87, S. 290.

Die wasserfreie Bernsteinsäure[1]) lässt sich durch sehr oft wiederholte Destillation des Bernsteinsäurehydrats gewinnen, wenn man das jedesmal zugleich überdestillirende Wasser aus der Vorlage z. B. durch Aufsaugen mit Papier sofort entfernt; indessen ist diese Darstellungsmethode sehr langwierig. Viel rascher gelangt man zum Ziel, wenn man die in einer tubulirten Retorte zum Schmelzen erhitzte Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure schnell und gut durchmischt, dann langsam destillirt, und das Destillat noch ein- oder zweimal auf gleiche Weise mit neuen Portionen wasserfreier Phosphorsäure behandelt.

Man erhält so das Bernsteinsäureanhydrid als weisse, bei 145°C. schmelzende Krystallmasse. Es siedet bei 250°C. und destillirt unzersetzt über, hält sich an der Luft unverändert, löst sich weniger leicht in Wasser als das Bernsteinsäurehydrat, verbindet sich aber damit schon in der Kälte leicht wieder zu Bernsteinsäurehydrat. Dagegen löst es sich leichter, als dieses in Alkohol, sehr wenig in Aether.

Sein chemisches Verhalten ist noch wenig studirt. Durch Destillation mit Fünffach-Chlorphosphor zerlegt es sich in Bernsteinsäurechlorid und Phosphoroxychlorid.

Es nimmt trocknes Ammoniak unter starker Erhitzung in reichlicher Menge auf, und vereinigt sich damit zu der Succinimid genannten Verbindung: $C_8H_5NO_4$, welche als Ammoniak angesehen werden kann, worin zwei Atome Wasserstoff durch das zweiatomige Radical $(C_8H_4O_4)$ der Bernsteinsäure substituirt sind. Diese Bildung erfolgt nach der Gleichung:



$$\underbrace{(C_8H_4O_4)''O_2}_{\text{Bernsteinsäure-anhydrid}} + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)'' \\ H\end{matrix}\right\} N}_{\text{Succinimid}} + 2HO$$

Bernsteinsaure Salze. Die Bernsteinsäure zählt zu den stärksten organischen Säuren, und treibt mit Leichtigkeit die Kohlensäure und Essigsäure aus ihren Verbindungen aus. Sie bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, wie mit den Oxyden der Alkoholradicale neutrale Aether und Aethersäuren. Ihre Metallsalze und namentlich ihre Verbindungen mit den Alkalien vertragen eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden; bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie in verschiedene Producte, unter denen sich meist Essigsäure befindet. Die Salze sind vorzüglich von Döpping[2]) und Fehling[3]) untersucht.

Bernsteinsaures Kali, neutrales: $2KO.C_8H_4O_6 + HO$, krystallisirt beim Verdampfen der neutralen Lösung in dünnen rhombischen Tafeln, den Krystallen des chlorsauren Kalis sehr ähnlich. Es ist luftbeständig, in nicht zu starkem Alkohol löslich, verliert sein Krystallwasser

---

[1]) D'Arcet, Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 58, S. 282

[2]) Annalen der Chemie Bd. 47, S. 253.

[3]) Daselbst Bd. 49, S. 154.

bei 100°C. (Fehling). Ein zweites Salz mit 4 Atomen Krystallwasser hat Döpping beschrieben, dasselbe setzt sich bei grösserer Concentration der wässrigen Lösung in undeutlichen Krystallen ab, und unterscheidet sich von ersterem besonders auch dadurch, dass es an der Luft zerfliesst. Es verliert die 4 Atome Wasser ebenfalls leicht bei 100°C.

Saures bernsteinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6 + 4HO$. Fügt man zu der Lösung des neutralen Salzes so viel Bernsteinsäure hinzu, als es schon enthält, so krystallisirt beim Abdampfen das saure Salz in regelmässigen sechsseitigen Säulen. Die Krystalle werden unter Verlust von Krystallwasser an der Luft nach und nach trübe und verwittern. Bei 100°C. verlieren sie ihr Wasser vollständig. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, röthet Lackmuspapier, schmilzt über 230°C. und wird unter Ausgabe von Bernsteinsäure zersetzt. — Zuweilen krystallisirt es aus der concentrirten wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wasser. — Ein übersaures bernsteinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6 + 2HO . C_8H_4O_6 + 3HO$, entsteht, wenn man das vorige Salz in eben so viel Säure löst, als es schon enthält. Es krystallisirt beim Eindampfen der stark sauren Lösung mit 3 Atomen Wasser, welche es bei 100°C. leicht und vollständig verliert. Zuweilen krystallisirt das Salz auch ohne Krystallwasser. Fehling nimmt darin ein Atom basisches Wasser weniger an; doch passen seine Analysen ganz gut auf obige wahrscheinlichere Zusammensetzung.

Bernsteinsaures Natron, neutrales: $2NaO . C_8H_4O_6 + 12HO$, krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Säulen, die häufig in der Richtung der Seitenaxen verkürzt sind, so dass die Krystalle Tafelform haben. Es verwittert sehr langsam an der Luft, verliert aber sein Krystallwasser bei 100°C. vollständig; ist in sehr verdünntem Alkohol löslich, in stärkerem Alkohol unlöslich, und aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol fällbar (Heintz).

Saures bernsteinsaures Natron: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6 + 6HO$, krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, verwittert an der Luft, verliert bei 100°C. sein Krystallwasser. — Ein saures Salz mit 4 Atomen Krystallwasser erhielt Fehling einmal in undeutlichen, an der Luft nicht verwitternden Krystallgruppen; es gelang ihm jedoch nicht, dasselbe durch Umkrystallisiren wieder zu gewinnen. — Nach Rammelsberg[1]) schiessen aus der wässrigen Lösung des sauren Salzes bei langsamer Verdunstung zuerst triklinometrische Zwillingskrystalle an, von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6$, welche kein Krystallwasser enthalten; später krystallisirt obiges Salz mit 6 At. Wasser.

[1]) Krystallographische Chemie, S. 342.

Bernsteinsaures Ammoniumoxyd, neutrales: $2H_4NO . C_8H_4O_6$. Man erhält es nach Döpping durch Uebersättigen der Säure mit starker Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen der Salzlösung über Aetzkalk unter einer Glocke. Es krystallisirt dann in durchsichtigen sechsseitigen Prismen von schwach saurer Reaction, welche an der Luft Ammoniak ausgeben, und von Weingeist leicht gelöst werden. Beim Erhitzen geben die Krystalle zuerst Ammoniak in reichlicher Menge aus; bei stärkerer Hitze entsteht Wasser und Disuccinamid. — Das unter dem Namen Liquor Ammonii succinici bekannte officinelle Präparat ist unreines bernsteinsaures Ammoniak; es enthält brenzliches Bernsteinöl und die empyreumatischen Stoffe des rohen kohlensauren Ammoniaks beigemengt.

Saures bernsteinsaures Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6$ wird durch Vermischen des neutralen Salzes mit ebenso viel Bernsteinsäure, wie jenes enthält, oder auch durch Verdunsten der wässrigen Lösung der neutralen Verbindung in der Wärme erhalten. Es krystallisirt leicht in durchsichtigen, gut ausgebildeten sechsseitigen Prismen, die sich an der Luft unverändert erhalten. Es ist in Weingeist leicht löslich.

Bernsteinsaurer Baryt: $2BaO . C_8H_4O_6$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Chlorbaryum und bernsteinsaurem Natron als weisses Krystallpulver nieder. Ist die Lösung des Chlorbaryums verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, schneller, wenn man erhitzt. Auch aus saurem bernsteinsaurem Natron fällt Chlorbaryum nach dem Erwärmen und Verdunsten neutralen bernsteinsauren Baryt. Es ist im Wasser, wässriger Bernsteinsäure und auch in Kalilauge sehr schwer löslich, leichter in heisser Essigsäure, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, unlöslich in Alkohol und in Ammoniak. Es verträgt 100°C., ohne zersetzt zu werden.

Bernsteinsaurer Strontian: $2SrO . C_8H_4O_6$, ist dem Barytsalz ganz ähnlich, auch im Wasser schwer löslich, aber leichter löslich in Essigsäure.

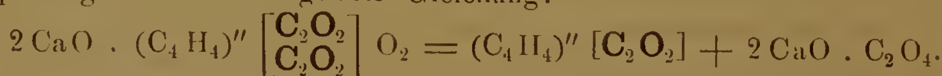
Saure Salze der Bernsteinsäure mit Baryt und Strontian haben nicht hervorgebracht werden können.

Bernsteinsaurer Kalk, neutraler: $2CaO . C_8H_4O_6 + 6HO$. Neutrales bernsteinsaures Natron bringt selbst in ziemlich concentrirter Lösung von Chlorcalcium erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor; er entsteht schneller in der Wärme als in in der Kälte. Im ersten Falle besteht er aus deutlichen kleinen Krystallen, im andern Falle ist er mehr pulverförmig. Vermischt man bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur die Lösungen jener beiden Salze, so entsteht nach kürzerer oder längerer Zeit je nach der Concentration, ein aus kleinen Krystallnadeln bestehender Niederschlag. Lässt man denselben 24 Stunden unter der Flüssigkeit stehen, so werden sie härter und grösser, während umgekehrt das Volumen des Niederschlags sich bedeutend verringert. Dieses Salz ist im Wasser und Essigsäure wenig, in Bernsteinsäure und

Salzsäure wie Salpetersäure ziemlich leicht löslich. Es verliert bei 100°C. 5 At. Wasser, das letzte Atom geht erst bei 200°C. vollständig fort.

Beim Vermischen der kochenden Lösungen von bernsteinsaurem Natron und Chlorcalcium entsteht fast augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag von bernsteinsaurem Kalk mit 2 At. Krystallwasser: $2\,CaO \,.\, C_8H_4O_6 + 2\,HO$. Er muss schnell ausgewaschen und zwischen Papier rasch getrocknet werden, da er sonst noch 4 At. Wasser aufnimmt, und in das vorige Salz übergeht. Er nimmt beim Erhitzen auf 100°C. nicht merklich an Gewicht ab, verliert aber seine beiden Wasseratome leicht bei 200°C.

Der bernsteinsaure Kalk liefert bei der trocknen Destillation ein brenzliches dunkelbraunes Oel, woraus durch wiederholte Rectification bei 120°C. ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von schwach brenzlichem Geruch in sehr geringer Menge gewonnen wird, welches Succinon genannt ist (D'Arcet). Es verdankt diesen Namen der Vorstellung, dass der bernsteinsaure Kalk eine ähnliche Zersetzung erfahre, wie der essigsaure Kalk bei der Bildung von Aceton. Vielleicht geschieht die Spaltung im Sinne folgender Gleichung:



$$2\,CaO \,.\, (C_4H_4)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2 = (C_4H_4)''\,[C_2O_2] + 2\,CaO \,.\, C_2O_4.$$

Das Succinon: $(C_4H_4)''\,[C_2O_2]$ wäre als Derivat der Kohlensäure anzusehen, worin das zweiatomige Radical (C_4H_4) die Stelle von 2 At. Sauerstoff einnimmt. D'Arcet's Analyse jenes Products stimmt allerdings wenig mit dieser Zusammensetzung überein, allein die von ihm analysirte Substanz ist, wie er selbst zugiebt, ein Gemenge gewesen.

Saurer bernsteinsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6 + 2\,HO$, entsteht durch Behandlung von fein gepulvertem kohlensaurem Kalk (Marmor) mit Bernsteinsäurelösung bei einer 60°C. nicht überschreitenden Temperatur, und scheidet sich nachher beim Erkalten in Krystallnadeln ab von obiger Zusammensetzung. Zugleich bildet sich, auch bei überschüssiger Säure, immer etwas unlöslicher neutraler bernsteinsaurer Kalk, und zwar desto mehr davon, je höher die Temperatur der Flüssigkeit steigt. Beide lassen sich mechanisch leicht von einander trennen. Das saure Salz entsteht auch durch Auflösen der neutralen Verbindung in sehr verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme, und krystallisirt beim Erkalten aus. Es ist im Wasser löslich, wird aber durch Erhitzen mit Wasser und besonders mit Alkohol leicht zerlegt in neutrales Salz und freie Bernsteinsäure. Es giebt bei 100°C sein Krystallwasser aus.

Bernsteinsaure Magnesia, neutrale: $2\,MgO \,.\, C_8H_4O_6$. Es ist im Wasser löslich, und krystallisirt mit verschiedenen Mengen Wasser, was theils von der Concentration der Lösungen, theils von noch unbekannten Umständen abhängt. Man gewinnt es leicht durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Bernsteinsäure bis zur Neutralisation. Aus der durch Abdampfen ziemlich concentrirten Lösung erhielt Fehling

nach mehrtägigem Stehen ein Salz mit 10 At. Wasser als dünne durchsichtige, leicht zerbrechliche Krystallkruste. Dasselbe ist völlig luftbeständig, giebt bei 100°C. 8 At. Wasser, die beiden letzten Atome erst bei 200°C. aus.

Aus einer, wahrscheinlich warmen, ziemlich concentrirten Lösung erhielt Fehling ein anderes Salz mit 12 At. Wasser, welches sich nach einigen Stunden in reichlicher Menge in langen prismatischen aber undeutlichen Krystallen ausschied, dessen Grundform ein Rhomboëder zu sein schien. Diese Krystalle sind ziemlich hart, werden an der Luft theilweise trübe, jedoch ohne an Gewicht zu verlieren; sie verlieren bei 100°C. 11 At. Wasser; das letzte Wasseratom geht erst bei 200°C. fort.

Ein drittes Salz mit 11 At. Krystallwasser setzt sich nach Fehling aus einer sehr concentrirten syrupdicken Lösung nach einigen Tagen am Boden des Gefässes zuerst in einzelnen warzenförmigen Krystallen ab, die sich so vermehren, dass bald die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Diese Verbindung ist im Wasser weniger leicht löslich als die vorigen. Die Krystalle sind auffallend hart, verwittern nur sehr allmälig, verlieren bei 100°C. langsam, aber vollständig ihr Krystallwasser.

Basisch-bernsteinsaure Magnesia: $2MgO . C_8H_4O_6 + 4MgO + 3HO$, fällt beim Vermischen des neutralen Salzes mit Ammoniak als weisser pulveriger Niederschlag zu Boden, ist im Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich in Säuren. Es verliert sein Wasser erst bei 200°C.

Ein Magnesia-Kalisalz von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} KO \\ MgO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6 + 5HO$ krystallisirt aus einer gleiche Aequivalente jener beiden Salze enthaltenden Lösung beim freiwilligen Verdunsten an der Luft in sehr regelmässigen hexagonalen Doppelpyramiden; es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in wässrigem Weingeist, hält sich an der Luft unverändert, giebt aber sein Wasser bei 100°C. aus. Die entwässerte Verbindung zerfliesst an der Luft. — Die Darstellung dieses Doppelsalzes gelingt nicht immer, zuweilen erhält man nur eine undeutlich krystallinische Masse, welche an Magnesia viel reicher ist als jenes.

Bernsteinsaures Chromoxydul: $2CrO . C_8H_4O_6 + 2HO$, fällt beim Vermischen der Lösungen von Einfach-Chlorchrom und bernsteinsaurem Natron mit scharlachrother Farbe nieder. Beim Trocknen im Vacuum wird der Niederschlag heller, an der Luft schnell blaugrün (Moberg).

Grünes Chromchlorid wird durch bernsteinsaures Natron nicht gefällt.

Bernsteinsaures Eisenoxyd. Das neutrale Salz ist noch unbekannt. Das basische Salz: $Fe_2O_3 . C_8H_4O_6$, erhält man beim Vermischen von Eisenchlorid und neutralem bernsteinsaurem Natron als gelatinösen, sehr voluminösen Niederschlag, welcher sich sehr langsam absetzt, schwierig zu filtriren ist und deshalb mit Wasser auf dem Filter sich nicht vollständig auswaschen lässt. Nach dem Trocknen ist er dunkelrothbraun, leicht zerreiblich, und erscheint im gepulverten Zustande

dunkel ziegelroth. Dieses Pulver hält sehr hartnäckig Wasser zurück, und verliert dasselbe erst bei 180°C. vollständig. Jener Niederschlag ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich; siedendes Wasser löst einen geringen Theil davon. Von Essigsäure wird es in der Kälte wenig, in der Wärme leicht gelöst. Auch verdünnte Mineralsäuren lösen es leicht. — Wird das Eisenchlorid, vor dem Fällen mit bernsteinsaurem Natron, mit essigsaurem Natron versetzt, so fällt jenes Salz als blass ziegelrother, nicht gelatinöser Niederschlag zu Boden, der sich gut absetzt und leicht filtriren lässt. Er behält beim Auswaschen mit 70grädigem Alkohol seine pulverige Beschaffenheit, wird aber beim Uebergiessen mit Wasser gleich gelatinös.

Wird frisch gefälltes bernsteinsaures Eisenoxyd mit überschüssigem Ammoniak digerirt, so entzieht ihm dieses Bernsteinsäure und hinterlässt ein weniger gelatinöses dunkles stark basisches Salz.

Bernsteinsaures Manganoxydul: $2\,MnO\,.\,C_8H_4O_6 + 8\,HO$, wird durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in heisser Bernsteinsäure erhalten; es krystallisirt aus der fleischrothen Flüssigkeit beim langsamen Verdunsten in deutlich ausgebildeten, glänzenden Prismen von amethystrother Farbe. Die Krystalle halten sich an der Luft unverändert, bei 100°C. verlieren sie alles Krystallwasser.

Bernsteinsaures Uranoxyd: $2\,(Ur_2O_2,O)\,.\,C_8H_4O_6 + 2\,HO$, scheidet sich beim Abdampfen einer Mischung von salpetersaurem Uranoxyd und saurem bernsteinsaurem Natron in schönen gelben Krystallen ab. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Durch heisses Wasser wird ihm Säure entzogen. Es verliert sein Wasser erst bei 230° bis 240°C.

Bernsteinsaures Uranoxyd-Kali: $2\,.\,[2\,(Ur_2O_2,O)\,.\,C_8H_4O_6] + 2\,KO\,.\,C_8H_4O_6 + 2\,HO$. Wird eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit überschüssigem neutralem bernsteinsaurem Kali versetzt und eingedampft, so scheidet sich die Doppelverbindung als hellgelbes schweres Salz aus, welches durch Auswaschen mit Wasser oder besser mit Alkohol gereinigt wird. Es ist nicht krystallinisch, im Wasser unlöslich, wird aber bei längerem Auswaschen, besonders mit heissem Wasser zersetzt, indem das Kalisalz in Lösung geht. Es verliert sein Krystallwasser erst bei 220°C. — Das Natrondoppelsalz ist jenem ganz ähnlich.

Bernsteinsaures Zinkoxyd: $2\,ZnO\,.\,C_8H_4O_6$. Trägt man in eine siedende Lösung von Bernsteinsäure in kleinen Mengen frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd, so scheidet sich jenes Salz als weisses krystallinisches Pulver ab. Es muss dabei stets ein Ueberschuss an Säure in der Flüssigkeit vorhanden sein, und das kohlensaure Zinkoxyd recht langsam eingetragen werden. Das Salz ist in Wasser und in Bernsteinsäure schwer löslich, in Weingeist unlöslich, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und auch in Essigsäure.

Bernsteinsaures Nickeloxydul: $2\,NiO\,.\,C_8H_4O_6 + 8\,HO$. Man löst frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat in heisser wässriger Bern-

steinsäure und lässt die blassgrüne Lösung über Schwefelsäure langsam verdunsten. Das Salz scheidet sich dabei in kleinen grünen undeutlichen, warzenförmig gruppirten Krystallen ab. Es ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich, giebt sein Wasser bei 130°C. vollständig aus.

Bernsteinsaures Bleioxyd, neutrales: $2PbO . C_8H_4O_6$, setzt sich auf Zusatz von Bernsteinsäure zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, oder beim Vermischen der Lösungen anderer Bleisalze mit bernsteinsaurem Natron als weisses, bei Anwendung heisser Flüssigkeiten meist krystallinisches Pulver ab. Es ist in Wasser und Essigsäure nur sehr wenig löslich, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und in Kalilauge, unlöslich in Alkohol.

Basisches Bleisalz: $2PbO . C_8H_4O_6 + PbO$. Fällt man Bleiessig mit neutralem oder saurem bernsteinsaurem Kali in der Kälte, so entstehen undeutlich krystallinische Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung. Wird darauf das Praecipitat mit der darüber stehenden Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, oder fällt man von vorn herein aus heisser Lösung, so backt der Niederschlag zu einer zähen pflasterartigen Masse zusammen. Dieselbe wird beim Liegen an der Luft fest, zerreiblich, und lässt sich nun bei 100°C. trocknen, ohne zusammen zu backen. Sie hat dann obige Zusammensetzung; ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

Dieses Salz löst sich bei längerem Kochen mit der Mutterlauge grösstentheils auf. Lässt man die abgegossene klare Flüssigkeit bei vollständigem Abschluss der Luft erkalten und längere Zeit stehen, so setzt sich die Verbindung $2 PbO . C_8H_4O_6 + PbO . HO$ in linienlangen Krystallen ab, welche bei 100°C. ein Atom Wasser verlieren.

Versetzt man eine siedende Lösung von Bleiessig so lange mit einer kochenden Lösung von vollkommen neutralem bernsteinsaurem Ammoniak, als der jedesmal entstehende Niederschlag beim Umschütteln sich vollständig wieder löst, und rührt dann die Flüssigkeit sogleich, oder nachdem sie bei Luftabschluss erkaltet ist, mit einem Glasstabe um, so trübt sie sich fast augenblicklich, und es entsteht ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, welcher nachher beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit sich nicht mehr löst. Dieses Salz enthält fast genau so viel Wasserstoff wie das eben beschriebene wasserfreie basische Salz, aber etwas mehr Kohlenstoff und einige Procente Bleioxyd mehr, was vielleicht von einer Verunreinigung durch etwas kohlensaures Bleioxyd herrührt. Die Zusammensetzung, welche ihm anfänglich von Fehling zugeschrieben wurde: $3PbO . C_8H_3O_5$, ist von diesem später selbst in Frage gestellt.

Ein überbasisches Salz mit fünf und mehr Atomen Bleioxyd entsteht durch Behandlung der neutralen Verbindung mit überschüssigem Ammoniak, oder beim Fällen von bernsteinsaurem Ammoniak mit Bleiessig und etwas Ammoniak.

Bernsteinsaures Kupferoxyd: $2CuO . C_8H_4O_6$, ist in Wasser schwerlöslich und wird als blaugrünes Krystallmehl erhalten, wenn man

frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxyd in kochende überschüssige Bernsteinsäurelösung einträgt.

Das Quecksilberoxydsalz fällt auf Zusatz von bernsteinsaurem Natron zu neutralem essigsaurem Queeksilberoxyd (nicht Quecksilberchlorid) als weisser pulvriger Niederschlag zu Boden. Aus einer Lösung von Queeksilberchlorid und bernsteinsaurem Natron scheiden sich beim Verdampfen seideglänzende Nadeln, wahrscheinlich ein Doppelsalz, ab.

Das Quecksilberoxydulsalz fällt gemengt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul beim Vermischen der wässrigen Lösung dieses letzteren Salzes mit bernsteinsaurem Natron nieder. Bei Anwendung von überschüssigem Natronsalz erhält man beim nachherigen Auswaschen des weissen Niederschlags ein milchiges Filtrat und ein basisches Salz bleibt zurück.

Bernsteinsaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_8H_4O_6$ bildet sich beim Vermischen des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als feines weisses, in Wasser und Essigsäure wenig, in Salpetersäure und Ammoniak leicht lösliches Pulver. Es hält sich im lufttrocknen Zustande bei 100°C. unverändert. Wird es bei dieser Temperatur in einem Strome von Wasserstoff erhitzt, so färbt es sich citronengelb, und giebt bei etwas verstärkter Temperatur die Hälfte der Bernsteinsäure aus; es hinterbleibt gelbes bernsteinsaures Silberoxydul (Wöhler).

Bernsteinsaures Methyloxyd: $2\,C_2H_3O\,.\,C_8H_4O_6$. Man gewinnt es nach Fehling am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine warme Auflösung der Bernsteinsäure in Holzgeist. Man verjagt hernach den grössten Theil der freien Salzsäure durch Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbade, fällt darauf das bernsteinsaure Methyloxyd mit Wasser, und reinigt das ölige Product durch Schütteln erst mit verdünntem kohlensaurem Natron, dann durch wiederholtes Waschen mit Wasser; der hierauf über Chlorcalcium getrocknete Aether wird schliesslich rectificirt. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallinisch, schmilzt aber schon bei 20°C. und erstarrt wieder bei + 16°C., siedet bei 198°C. Seine Dampfdichte beträgt 1,118. In Wasser löst er sich kaum, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

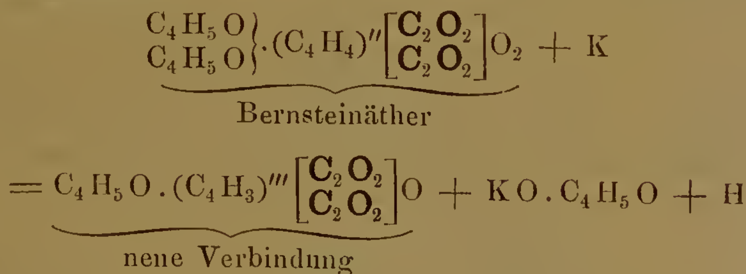
Bernsteinsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_8H_4O_6$. Seine Darstellung geschieht nach demselben Verfahren, welches zuvor beim bernsteinsauren Methyloxyd angegeben ist, oder auch durch Vermischen von Bernsteinsäurechlorid mit Alkohol. Es ist eine farblose leicht bewegliche ölige Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und scharfem brennendem Geschmack, hat 1,047 specif. Gewicht bei 25° C., siedet bei 217° C. (corr.), seine Dampfdichte beträgt 6,22. Wasser nimmt nur sehr wenig davon auf. Alkohol und Aether sind in jedem Verhältniss damit mischbar.

Durch Erhitzen mit Kalilauge wird der Bernsteinsäureäther leicht

in bernsteinsaures Kali und Alkokol umgewandelt. Wässriges und alkoholisches A m m o n i a k verwandelt ihn in Succinamid: $\left.\begin{matrix} C_8 H_4 O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} \mathbf{N}_2$.

Eine interessante Zersetzung, welche noch genauer untersucht zu werden verdient, erfährt der Bernsteinäther durch K a l i u m. Trägt man in den vollkommen entwässerten Aether Stücke von Kalium ein, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Einwirkung, die Masse erwärmt sich unter Entwickelung eines brennbaren Gases, welches wahrscheinlich Wasserstoff ist, und wird dabei dunkler und dicker, so dass man hernach die Reaction durch Umrühren und gelindes Erwärmen unterstützen muss. Nach Beendigung der Reaction wird das Ganze kurze Zeit gelinde mit Wasser erwärmt, welches bernsteinsaures und freies Kali auflöst und eine krystallinische Masse zurücklässt, welche abfiltrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. Die so gereinigte neue Verbindung hat eine gelbliche Farbe, besitzt Atlasglanz, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem leicht, in Aether in jeder Menge löslich. Sie schmilzt bei 133° C. und sublimirt bei 206° C. unverändert.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{12} H_8 O_6$, sie unterscheidet sich demnach von dem Bernsteinäther durch den Mindergehalt der Elemente von Alkohol. Ihre Bildung ist leicht zu verstehen, wenn man sie als die Aethyloxydverbindung einer einbasischen Säure von der Zusammensetzung: $HO . C_8 H_3 O_5$, d. i. $HO . (C_4 H_3)''' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O$, auffasst, welche aus der Bernsteinsäure unter dem Einfluss des Kalium durch Ausgabe der Elemente von 1 Atom Wasser hervorgeht, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ C_4 H_5 O \end{matrix}\right\} . (C_4 H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Bernsteinäther}} + K$$

$$= \underbrace{C_4 H_5 O . (C_4 H_3)''' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O}_{\text{neue Verbindung}} + KO . C_4 H_5 O + H$$

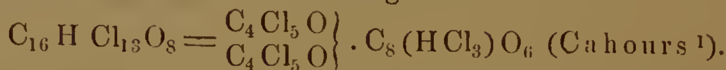
Es ist zu prüfen, ob und unter welchen Verhältnissen diese neue krystallinische Aetherart, deren Kenntniss wir F e h l i n g [1]) verdanken, ihre Säure an andere Basen zu übertragen gestattet. Beim Kochen mit Alkalien wird daraus Bernsteinsäure unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol regenerirt.

N a t r i u m wirkt ähnlich wie das Kalium, jedoch nicht so lebhaft auf den Bernsteinsäureäther ein.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 49, S. 192 und Handwörterbuch der Chemie 2te Auflage Bd. II, S. 994.

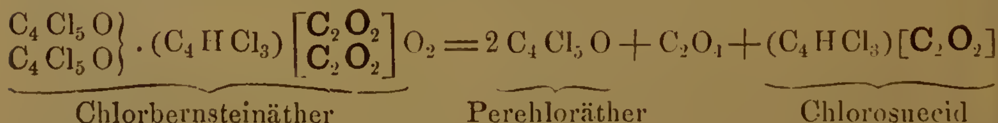
Trocknes Chlorgas entzieht dem Bernsteinäther beim Einleiten im zerstreuten Lichte zunächst 2 Atome Wasserstoff, und erzeugt damit die Verbindung: $\left.\begin{matrix} C_4\,(H_4Cl)O \\ C_4\,(H_4Cl)O \end{matrix}\right\} \cdot C_8\,H_4\,O_6$. Setzt man dieses Product in einem mit Chlor gefüllten Kolben dem directen Sonnenlichte aus, so verwandelt es sich unter reichlicher Salzsäurebildung in eine weisse krystallinische Masse von der Zusammensetzung:



$$C_{16}\,H\,Cl_{13}O_8 = \left.\begin{matrix} C_4\,Cl_5\,O \\ C_4\,Cl_5\,O \end{matrix}\right\} \cdot C_8\,(H\,Cl_3)\,O_6 \text{ (Cahours}^{1}\text{)}.$$

Dieser dreizehnfach gechlorte Bernsteinäther ist durch wiederholtes Auspressen zwischen Fliesspapier, Abwaschen mit kleinen Mengen Aether, abermaliges Auspressen, und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Aether leicht rein zu gewinnen. Man erhält ihn so in kleinen schneeweissen Krystallnadeln, die bei 115° bis 120° C. schmelzen, bei stärkerem Erhitzen nur partiell unzersetzt sublimiren. Er löst sich in warmem Alkohol, erleidet aber dabei eine Zersetzung, welche hernach besprochen werden soll. In Wasser ist er unlöslich; Aether nimmt ihn unverändert auf.

Sein chemisches Verhalten beim Erhitzen, gegen Kalilauge, Ammoniak und Alkohol ist zwar schon von Malaguti [2]) sehr sorgfältig studirt, doch bleiben immer noch manche dunkle Punkte aufzuhellen, namentlich herrscht über sein Verhalten gegen Ammoniak noch grosse Unklarheit. Alle jene Agentien bewirken eine Spaltung des gechlorten Bernsteinäthers zunächst in der Weise, dass sich die beiden Atome fünffach gechlortes Aethyloxyd und ferner ein Atom zweibasischer Kohlensäure davon ablösen, welche sich, wie es scheint, in einzelnen Fällen unter einander weiter umsetzen zu zwei Atomen Trichloressigsäurechlorid und Chlorkohlenoxyd. Die übrig bleibende Atomgruppe: $C_6\,H\,Cl_3\,O_2$, Malaguti's Chlorosuccid, erleidet dabei in der Regel gleichfalls eine weitere Veränderung, zumeist durch Aufnahme der Elemente des Wassers unter Bildung einer Säure, welche Malaguti Chlorosuccinsäure genannt hat, die aber wahrscheinlich nichts anderes als Trichlorpropionsäure ist, wie Gerhardt zuerst vermuthete:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4\,Cl_5\,O \\ C_4\,Cl_5\,O \end{matrix}\right\} \cdot (C_4\,H\,Cl_3) \begin{bmatrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{bmatrix} O_2}_{\text{Chlorbernsteinäther}} = \underbrace{2\,C_4\,Cl_5\,O}_{\text{Perchloräther}} + C_2O_4 + \underbrace{(C_4\,H\,Cl_3)\,[C_2\,O_2]}_{\text{Chlorosuccid}}$$

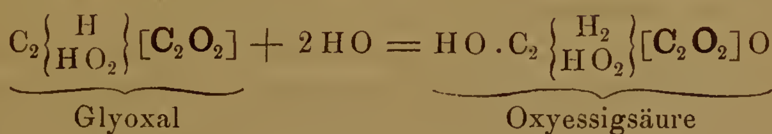
Das Chlorosuccid hat bei keinem jener Processe isolirt werden können. Seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach ist es dem Glyoxal (s. d. Bd. I, S. 681 ff.) ähnlich, mit dem es die Eigenschaft theilt.

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 9, S. 206; auch in Annal. der Chemie Bd. 47, S. 297.

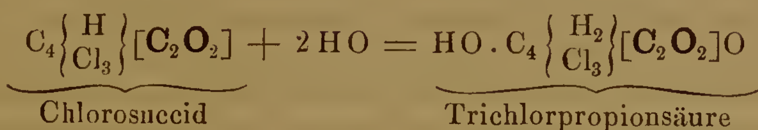
[2]) Annales de Chemie et de Phys. [3.], Bd. 16, S. 66 ff. — Auch in Annalen der Chemie, Bd. 56, S. 290 ff.

leicht die Elemente von Wasser zu assimiliren, damit Trichlorpropionsäure bildend [1]), welche zu ihm in der nämlichen Relation steht, wie die Oxyessigsäure zum Glyoxal:



$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + 2\,HO = HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$$

Glyoxal — Oxyessigsäure



$$C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + 2\,HO = HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$$

Chlorosuccid — Trichlorpropionsäure

Beide, das Glyoxal und das Chlorosuccid, enthalten das Kohlensäureradical $[C_2O_2]$ mit je einem zweiatomigen Radical, Derivaten von Methylen und Aethylen, verbunden.

Das specielle Verhalten des Chlorbernsteinäthers gegen die genannten Agentien ist folgendes.

Verwandlung des Chlorbernsteinäthers durch Wärme. Beim Erhitzen auf 290° C. entweicht Kohlensäure, und in die Vorlage geht eine an der Luft stark riechende schwere Flüssigkeit, welche stark nach Trichloressigsäurechlorid (Trichloracetoxylchlorid, s. d. Bd. I, S. 697) riecht, und zum grössten Theile daraus besteht. Dasselbe enthält ausserdem den Chlorkohlenstoff: C_4Cl_6, und Chlorosuccid. Das Trichloressigsäurechlorid und der Chlorkohlenstoff sind offenbar secundäre Umsetzungsproducte des Perchloräthyloxyds, im Sinne der Gleichung: $2\,C_4Cl_5O = C_4Cl_4O_2 + C_4Cl_6$, entstanden (vergl. Bd. I, S. 713).

Durch Wasser, welches man längere Zeit mit dem Destillat in Berührung lässt, wird das Chloressigsäurechlorid unter Bildung von Salz-

---

[1]) Die Zusammensetzung der Trichlorpropionsäure stimmt nicht gut mit Malaguti's analytischen Resultaten überein, aus welchen derselbe für die Chlorsuccinsäure die Formel: $HO.C_3HCl_3O_2$ berechnete. Diese Formel, resp. die dadurch repräsentirte Zusammensetzung ist aber, so gut auch der gefundene Procentgehalt damit harmonirt, so unwahrscheinlich und fast unmöglich, dass man vermuthen muss, Malaguti habe keine ganz reine Verbindung analysirt, oder es habe durch Zufall sich ein Irrthum bei der Analyse eingeschlichen. Wahrscheinlich ist der untersuchte Chlorbernsteinäther ein Gemenge von dreizehnfach gechlorter Verbindung mit etwa vierzehnfach gechlortem wasserstofffreiem Chlorbernsteinäther gewesen und war demnach Malaguti's daraus erhaltene Chlorosuccinsäure ein Gemisch von Trichlorpropionsäure und Tetrachlorpropionsäure. Beide Säuren enthalten allerdings weniger Kohlenstoff, als Malaguti gefunden hat:

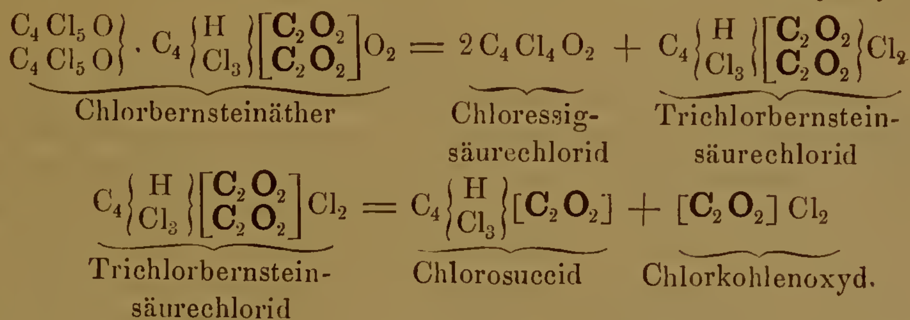
	gefundener Procentgehalt	berechnet für: $HO.C_6HCl_3O_2$	berechnet für: $HO.C_6H_2Cl_3O_3$	berechnet für: $HO.C_6HCl_4O_3$
C	21,3	21,4	20,3	17,0
H	1,2	1,2	1,7	0,9
Cl	63,0	63,1	60,0	67,0
O	14,5	14,2	18,0	15,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

säure und Trichloressigsäure zerstört, während dem sich der feste Chlorkohlenstoff krystallinisch ausscheidet; zugleich geht das hypothetische Chlorosuccid durch Aufnahme von Wasser in Trichlorpropionsäure über. Um diese von der Salzsäure und der Trichloressigsäure zu trennen, dampft man die saure von dem Chlorkohlenstoff durch Filtration getrennte wässrige Lösung zunächst in der Wärme, dann im Vacuum über Schwefelsäure und festem Kalihydrat zur Syrupconsistenz ein, und fällt den wieder etwas verdünnten Syrup mit salpetersaurem Silberoxyd, wodurch schwerlösliches trichlorpropionsaures Silberoxyd als krystallinisches Magma niederfällt. Aus diesem durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser auf dem Filter gereinigten und darauf in Wasser suspendirten Salze wird die Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff frei gemacht. Beim Abdampfen ihrer Lösung im Vacuum bleibt sie als feste krystallinische, nicht zerfliessliche Masse zurück. Dieselbe ist stark sauer, erzeugt auf der Zunge einen weissen Fleck, schmilzt bei 60° C., stösst bei 75° C. Dämpfe aus, welche sich hernach zu seideglänzenden Prismen verdichten. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu einer weissen strahligen Masse. Nicht die verdünnte, nur die concentrirte wässrige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das Silbersalz hält sich bei gewöhnlicher Temperatur am Lichte unverändert, wird aber in der Wärme davon zersetzt. Kein anderes Metallsalz bringt in der Säurelösung oder dem Ammoniaksalz eine Fällung hervor. Die Ammoniakverbindung krystallisirt in langen, asbestartigen, nicht zerfliesslichen Fasern.

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird der Chlorbernsteinäther in ähnlicher Weise wie durch trockne Destillation zersetzt. Die Reaction ist sehr lebhaft. Die primären Zersetzungsproducte sind auch hier: Kohlensäure, fünffach gechlortes Aethyloxyd und Chlorosuccid, von denen aber nur die Kohlensäure unverändert auftritt. Die beiden Atome fünffach gechlortes Aethyloxyd verwandeln sich im Augenblicke des Freiwerdens unter dem Einfluss der Kalilauge in Chlorkalium und Trichloressigsäure, welche sich weiter in ameisensaures Kali und Chloroform zersetzt. Das Chloroform selbst tritt hierbei ebenfalls nicht auf, sondern seine Zersetzungsproducte: ameisensaures Kali und Chlorkalium. Das Chlorosuccid wird durch das Kali sofort in trichlorpropionsaures Kali verwandelt, so dass also die wirklich erscheinenden Producte sind: Kohlensäure, Ameisensäure, Salzsäure und Trichlorpropionsäure.

Beim Erwärmen mit Alkohol wird der Chlorbernsteinäther leicht und vollständig gelöst, auf Zusatz von Wasser aber nicht mehr unverändert ausgefällt. Das dadurch abgeschiedene aromatisch riechende Oel besteht aus einem Gemenge von kohlensaurem, trichloressigsaurem und trichlorpropionsaurem Aethyloxyd. Die wässrige Lösung enthält Salzsäure. Das trichlorpropionsaure Aethyloxyd ist aus diesem Gemenge nicht rein abgeschieden worden, die Gegenwart der Trichlorpropionsäure (Chlorosuccinsäure) aber durch Erhitzen jener rohen Aethermischung mit

Kalihydrat und durch Abscheidung aus dem gebildeten Kalisalze unzweifelhaft nachgewiesen. Ich vermuthe, dass bei obigem Processe nicht Kohlensäureäther, sondern chlorkohlensaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.[C_2O_2]ClO$, entsteht, dessen Anwesenheit in jenem Aethergemisch von Malaguti übersehen sein mag. Ich halte es nämlich für wenig wahrscheinlich, dass das eine primäre Zersetzungsproduct des Chlorbernsteinäthers, das fünffach gechlorte Aethyloxyd, im status nascens sich mit Alkohol in Salzsäure im Trichloressigäther umsetzen sollte, glaube vielmehr, dass diese beiden Atome Perchloräther gleich im ersten Stadium der Zersetzung zwei Atome Chlor gegen die beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Chlorbernsteinsäure austauschen, so dass zwei Atome Chloressigsäurechlorid und ein Atom Chlorbernsteinsäurechlorid entstehen, welches letztere dann weiter in Chlorosuccid und Chlorkohlenoxyd zerfällt. Diese Producte liefern während der zweiten Phase der Zersetzung mit Alkohol chloressigsaures, trichlorpropionsaures und chlorkohlensaures Aethyloxyd:



Einem Strom von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, erwärmt sich der gepulverte Chlorbernsteinäther und wird klebrig, unter gleichzeitigem Auftreten kleiner glänzender Krystallschüppchen, die sich im kälteren Theile der Retorte ablagern. Wenn das Ammoniak nicht mehr einwirkt und die Temperatur wieder auf die normale Höhe herabgesunken ist, wird die Masse herausgenommen, gepulvert, abermals mit Ammoniak behandelt, und dies so oft wiederholt, als noch Ammoniak absorbirt wird. Die nun chocoladebraune und krystallinische Substanz wird fein zerrieben und mit Aether behandelt, welcher alles auflöst ausser Salmiak und einer geringen Menge brauner Substanz, die alle Eigenschaften vom Paracyan besitzt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, ein Gemenge von Trichloracetamid und einem in kaltem Wasser löslichen Ammoniaksalz, welches Malaguti chlorazosuccinsaures Ammoniak nennt. Man trennt beide durch Behandlung mit kaltem Wasser und versetzt das braun gefärbte Filtrat mit Salzsäure, welches die sogenannte Chlorazosuccinsäure als braunes, bald krystallinisch erstarrendes Oel ausfällt. Durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure kann sie entfärbt und zuletzt durch Schmelzen unter heissem Wasser von der Salzsäure befreit werden, worauf sie aus weingeistiger Lösung bei freiwilliger Verdunstung rein krystallisirt.

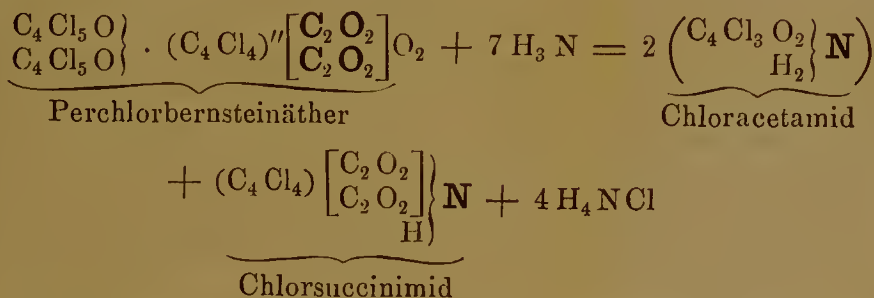
Diese Chlorazosuccinsäure krystallisirt in vierseitigen pyramidal zugespitzten Säulen, ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, hat einen stark bitteren Geschmack, zersetzt die kohlensauren Salze, schmilzt unter Wasser bei 83 bis 85° C., im trocknen Zustande an der Luft erst bei 200° C.; aber schon bei 125° C. fängt sie an zu sublimiren und bei 150° C. färbt sie sich gelblich. Sie löst sich leicht in Ammoniak, die neutrale concentrirte Lösung dieses Ammoniaksalzes fällt Kupferoxydsalze lillafarben, Kalk-, Silber- und Quecksilberoxydsalze weiss. Die weisse anfangs amorphe Silberverbindung wird hernach krystallinisch.

Das Ammoniaksalz hinterbleibt beim Verdampfen seiner wässrigen Lösung im Vacuum als halb weiche syrupartige, halb krystallinische Masse, welche sich vollständig in Aether löst, beim Erhitzen im Wasserbade aber unter Aufschäumen und Ausgabe von Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak sich zerlegt. Hierbei entsteht ein durch Aether aus dem Rückstande ausziehbares Amid, von Malaguti Chlorsuccilamid genannt.

Dieses Amid hinterbleibt bei freiwilligem Verdunsten des Aethers als ein Syrup, welcher in Berührung mit Wasser sogleich fest wird. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man es in seideglänzenden langen feinen Nadeln von schwach süsslichem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; schmilzt bei 86° C. zu einem klaren Liquidum, welches bei höherer Temperatur unverändert überdestillirt. Das Destillat erstarrt zu schönen, anfangs klaren Krystallen, welche später undurchsichtig werden und dem Asbest gleichen. Kalilauge macht in der Kälte kein Ammoniak daraus frei, aber bei anhaltendem Kochen entbindet es eine reichliche Menge davon. Von wässrigem Ammoniak wird es nach längerer Zeit vollständig, jedoch nicht ohne Zersetzung gelöst. Die braungefärbte Flüssigkeit enthält Salmiak.

Die Zusammensetzung, welche Malaguti auf Grund seiner Analysen der Chlorazosuccinsäure: $C_6HCl_3NO_2$, und dem Chlorsuccilamid: $C_4H_2Cl_2NO$, zuschreibt, ist zu unwahrscheinlich, um sie zu adoptiren, so gut auch die nach diesen Formeln berechnete procentische Zusammensetzung mit den Resultaten der Analysen im Einklang steht. Wie es scheint, hat Malaguti zu jenen Versuchen wasserstofffreien vierzehnfach gechlorten Bernsteinäther benutzt. In dieser Verbindung tauschen die zwei Atome Perchloräthyloxyd: C_4Cl_5O ihre Bestandtheile primär mit denen der Perchlorbernsteinsäure: $(C_4Cl_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$ in der Weise aus, dass die Verbindungen: $2\,C_4Cl_4O_2$ (Chloressigsäurechlorid) und $(C_4Cl_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2$ (Chlorbernsteinsäurechlorid) entstehen, wovon die erstere, das Chloressigsäurechlorid, mit Ammoniak in Salmiak und Trichloracetamid sich umwandelt. Von dem Chlorbernsteinsäurechlorid ist anzunehmen, dass es gleich im Entstehungsmomente durch das Ammoniak

weiter in Salmiak und ein dem Succinimid: $(C_4 H_4)\left[\begin{matrix}C_2 O_2\\ C_2 O_2\end{matrix}\right]\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$, correspondirendes gechlortes Amid, das Chlorsuccinimid: $(C_4 Cl_4)\left[\begin{matrix}C_2 O_2\\ C_2 O_2\end{matrix}\right]\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$, zerlegt wird. Die Zersetzung des Perchlorbernsteinäthers durch Ammoniak würde demgemäss bezüglich der Endproducte durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

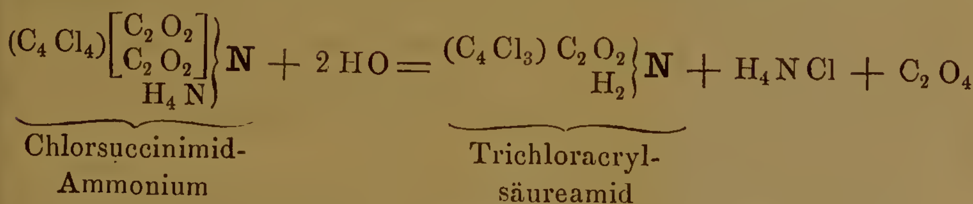


$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4 Cl_5 O\\ C_4 Cl_5 O\end{matrix}\right\} \cdot (C_4 Cl_4)''\left[\begin{matrix}C_2 O_2\\ C_2 O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Perchlorbernsteinäther}} + 7\, H_3 N = 2 \underbrace{\left(\left.\begin{matrix}C_4 Cl_3 O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}\right)}_{\text{Chloracetamid}}$$

$$+ \underbrace{(C_4 Cl_4)\left[\begin{matrix}C_2 O_2\\ C_2 O_2\end{matrix}\right]\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Chlorsuccinimid}} + 4\, H_4 N Cl$$

Wirklich stimmt, wie Gerhardt zuerst gezeigt hat, die Zusammensetzung dieses Chlorsuccinimids ganz gut mit Malaguti's für seine Chlorazosuccinsäure gefundenen Zahlen überein, mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes, welcher bei Malaguti's Analysen durchweg zu hoch ausgefallen ist:

Die zuvor besprochene Zersetzung des chlorazosuccinsauren Ammoniumoxyds (Chlorsuccinimid - Ammoniums) in Kohlensäure, Ammoniak und Chlorsuccilamid lässt sich weiter leicht durch folgende Gleichung interpretiren:



$$\underbrace{(C_4 Cl_4)\left[\begin{matrix}C_2 O_2\\ C_2 O_2\end{matrix}\right]\left.\begin{matrix}\\ \\ H_4 N\end{matrix}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Chlorsuccinimid-Ammonium}} + 2\, HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4 Cl_3)\, C_2 O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}}_{\text{Trichloracrylsäureamid}} + H_4 N Cl + C_2 O_4$$

Ich halte die von Gerhardt ausgesprochene Vermuthung, dass jenes Chlorsuccilamid das Amid der Trichloracrylsäure sei, für sehr wahrscheinlich, zumal da auch die gefundene procentische Zusammensetzung mit der des Trichloracrylsäureamids bis auf den Stickstoff gut übereinstimmt.

Wässriges Ammoniak, auf frisch bereiteten gepulverten Chlorbernsteinäther gegossen, bewirkt eine so heftige Reaction, dass die Masse aus dem Gefäss geschleudert wird; dagegen übt es auf die längere Zeit aufbewahrte Verbindung erst bei gelindem Erwärmen eine Einwirkung. Dieselbe geht dabei sehr rasch in Lösung, welche bald mehr bald weniger gefärbt erscheint, und beim Erkalten Chloressigsäureamid krystallisch absetzt. Ueberhaupt sind die Zersetzungsproducte die nämlichen, wie die durch Ammoniakgas erzeugten Producte.

Aetherbernsteinsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_6$. Man erhält diese der Aetherschwefelsäure analog zusammengesetzte Säure nach Heintz [1]) leicht durch anhaltendes Digeriren von wasserfreier Bernsteinsäure (nicht Bernsteinsäurehydrat) mit der vierfachen Menge absoluten Alkohols im Wasserbade. Dies geschieht am besten in einem langhalsigen Kolben mit aufgesetztem langem Glasrohr, und wird so lange fortgesetzt, bis der grösste Theil des Alkohols durch das Rohr verdunstet ist. Der Rückstand wird hernach mit Wasser geschüttelt, und dadurch der gleichzeitig gebildete Bernsteinäther als Oel abgeschieden. Die davon abgegossene saure wässrige Flüssigkeit übersättigt man in der Kälte mit Barythydrat, neutralisirt sofort durch Einleiten von Kohlensäure, und dampft die abfiltrirte Salzlösung im Wasserbade zur Trockne ein. Aus dieser trocknen Masse zieht heisser absoluter Alkohol den ätherbernsteinsauren Baryt aus, welcher sich, nachdem der grösste Theil des Alkohols wieder abdestillirt ist, auf Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung, nach längerem Stehen in der Kälte in kleinen Krystallen absetzt.

Man gewinnt aus diesem Barytsalz die freie Aetherbernsteinsänre am besten auf die Weise, dass man die wässrige Lösung desselben mit etwas weniger verdünnter Schwefelsänre versetzt, als zur vollständigen Ausfällung des Baryts nöthig ist, darauf die saure Mischung, ohne zu filtriren, im Vacuum verdunstet, den Rückstand mit Aether extrahirt, und die klar filtrirte ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die zurückbleibende Säure wird schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure vollends concentrirt und entwässert.

Die so bereitete Aetherbernsteinsäure ist ein farb- und geruchloses Liquidum von Syrupconsistenz, in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich und ohne Zersetzung destillirbar. Durch letztere Eigenschaft zeichnet sie sich vor allen bis jetzt gekannten Aethersäuren ähnlicher Constitution aus. Ihre Dämpfe sind entzündlich und verbrennen mit wenig leuchtender Flamme.

Die von Heintz dargestellten Metallsalze der Aetherbernsteinsäure sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, nur das Silbersalz ist schwer löslich.

Das ätherbernsteinsaure Kali: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_6$, kann man durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali oder besser gleich unmittelbar aus dem Rohproduct der Einwirkung von wasserfreier Bernsteinsäure auf absoluten Alkohol auf die Weise darstellen, dass man diese, Aetherbernsteinsäure, freie Bernsteinsäure und Bernsteinäther enthaltende alkoholische Flüssigkeit mit frisch geglühtem, fein gepulvertem kohlensaurem Kali so lange kocht, bis ein mit Wasser gemischter Tropfen der abfiltrirten Alkohollösung nicht mehr sauer reagirt, darauf die

---

[1]) Annalen der Physik und Chemie Bd. 108, S. 82 ff.

klar filtrirte Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt, und die Mischung einige Zeit ruhig stehen lässt. Das Salz scheidet sich in Form eines Syrups ab, den man mit Aether wäscht und darauf unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure bringt. Es gesteht dann zu einer traubigen, weissen, an der Luft äusserst zerfliesslichen Salzmasse von obiger Zusammensetzung.

Das Natronsalz: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ NaO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6$, auf gleiche Weise dargestellt, scheidet sich aus der bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzten alkoholischen Lösung nach ruhigem Stehen in zarten, nadelförmigen Krystallen oft von bedeutender Länge ab. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, zerfliesst nur an sehr feuchter Luft, und krystallisirt sogar durch freiwillige Verdunstung der concentrirten wässrigen Lösung an trockner Luft. Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich in neutrales bernsteinsaures Natron und Bernsteinäther, welcher überdestillirt.

Das Barytsalz: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ BaO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6$, dessen Darstellung zuvor beschrieben ist, krystallisirt in mikroskopischen rhombischen Tafeln oder Prismen, wird von Alkohol gelöst, doch schwerer als von Wasser, ist in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung verträgt Eindampfen im Wasserbade bis zur Trockne, ohne sich zu zersetzen. Man kann dieses Salz auch aus Bernsteinäther darstellen, dadurch dass man denselben mit der genau äquivalenten Menge Barythydrat und Wasser im Wasserbade erhitzt und die Masse bis zur Trockne bringt. Der Rückstand löst sich als ätherbernsteinsaurer Baryt fast ganz in absolutem Alkohol auf.

Das Kalksalz: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ CaO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_6$, auf gleiche Weise dargestellt wie das Barytsalz, wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung als Syrup gefällt, welcher im Vacuum zuletzt fest wird, ohne die Durchsichtigkeit zu verlieren. Es gleicht dem arabischen Gummi, zieht aus der Luft schnell Feuchtigkeit an und wird wieder zu einem zähflüssigen Syrup.

Das Magnesiasalz wird am besten aus dem Barytsalz durch doppelte Zersetzung gewonnen, ist in absolutem Alkohol löslich, daraus durch Aether schwer fällbar. Beim Verdunsten seiner äther-alkoholischen Lösung über Schwefelsäure bleibt es als dicker Syrup zurück, welcher sich endlich in eine farblose feste gummiartige durchsichtige Masse verwandelt, die an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht. Beim Erhitzen auf 100° C. erleidet es langsam unter beständiger Gewichtsabnahme Zersetzung.

Das Mangansalz ist ebenfalls nicht krystallisirbar; seine äther-alkoholische Lösung setzt beim Stehen an der Luft rothbraunes Manganoxydhydrat ab.

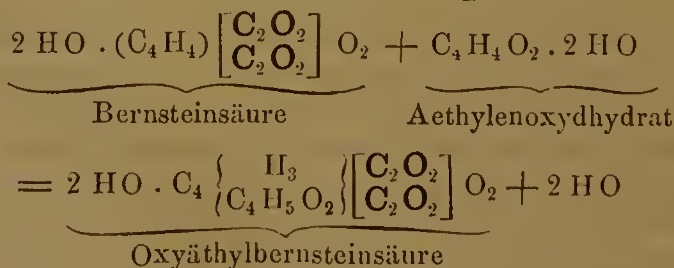
Das Zinksalz: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ Zn O \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_6$, durch doppelte Zersetzung der Barytverbindung mit schwefelsaurem Zinkoxyd in möglichst geringem Ueberschuss erhalten, krystallisirt aus der filtrirten wässrigen Lösung in zarten Blättern oft von beträchtlicher Grösse aus. Es ist in absolutem Alkohol löslich. Versetzt man diese Lösung mit mehr als dem gleichen Volumen Aether, so setzt sich das Salz aus der getrübten Flüssigkeit allmälig als feines weisses Pulver ab. Es verträgt höchstens eine Temperatur von 95° C. Bei 100° C. erleidet es langsame Zersetzung.

Das Kupfersalz: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ Cu O \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_6$, ist beständiger als die vorige Verbindung, es krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in blaugrünen undurchsichtigen tafelförmigen Prismen, ist in Alkohol und Aether-Alkohol löslich und bleibt bei 110° C. unverändert.

Das Silbersalz: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ Ag O \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_6$, fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung des Natron- oder Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser amorpher Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser nicht unlöslich, sondern nur schwer löslich; aus heisser wässriger Lösung erhält man es beim Erkalten als amorphe Substanz ausgeschieden. Im trocknen Zustande dunkelt es am Lichte nur wenig, und verträgt 100° C. ohne Zersetzung.

Bernsteinsaures Aethylenoxyd: $C_4 H_4 O_2 . C_8 H_4 O_6$. Durch zehnstündiges Erhitzen gleicher Aequivalente Bernsteinsäure und Aethylenoxydhydrat in hermetisch verschlossenem Rohr auf 190° bis 200° C. erhält man eine homogene klare saure Flüssigkeit von Syrupconsistenz, welche nach 24stündigem Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Erhitzen auf 200° C. entfernt man etwas überschüssiges Aethylenoxydhydrat und reinigt die nachher krystallisirte Substanz vollends durch mehrmaliges Waschen mit kleinen Mengen Alkohol, worauf man sie auspresst und trocknet (Lourenço[1]).

Diese Verbindung, von Lourenço Succinoäthylensäure genannt, lässt sich ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung nach als Oxyäthylbernsteinsäure: $2 HO . C_4 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_4 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O_2$ betrachten.



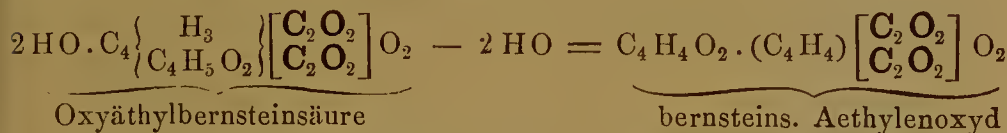
$$\underbrace{2 HO . (C_4 H_4) \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + \underbrace{C_4 H_4 O_2 . 2 HO}_{\text{Aethylenoxydhydrat}}$$

$$= \underbrace{2 HO . C_4 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_4 H_5 O_2 \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Oxyäthylbernsteinsäure}} + 2 HO$$

[1] Annalen der Chemie Bd. 115, S. 358 ff.

Diese Säure ist in Wasser, Alkohol und einer Mischung von Alkohol und Aether leicht löslich, wenig löslich in Aether. Ihre mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung, heiss mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, giebt einen gallertartigen, molkigen, sehr voluminösen und leicht in Säuren löslichen Niederschlag, dessen gefundene procentische Zusammensetzung bei verschiedenen Fällungen nicht immer constant ist, aber einigermaassen auf die einer Verbindung der Säure mit 2 Atomen Silberoxyd passt.

Wird diese Oxyäthylbernsteinsäure bis nahezu 300° C. erhitzt, so verliert sie Wasser und der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, bei etwa 90° C. schmelzenden Masse, welche in siedendem Wasser zu einem dicken Oel zergeht, das beim Erkalten wieder fest wird. Durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser, Auspressen der festen Substanz zwischen Fliesspapier und Trocknen bei 160° C. erhält man die Verbindung rein. Sie ist bernsteinsaures Aethylenoxyd und nach der Formel: $C_{12}H_8O_8 = C_4H_4O_2 \, . \, C_8H_4O_6$, zusammengesetzt, unterscheidet sich also von der Oxyäthylbernsteinsäure durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasser:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Oxyäthylbernsteinsäure}} - 2\,HO = \underbrace{C_4H_4O_2\,.\,(C_4H_4)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{bernsteins. Aethylenoxyd}}$$

Das bernsteinsaure Aethylenoxyd ist vollkommen neutral, in Wasser und Aether unlöslich, in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in sehr kleinen Krystallen aus. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren.

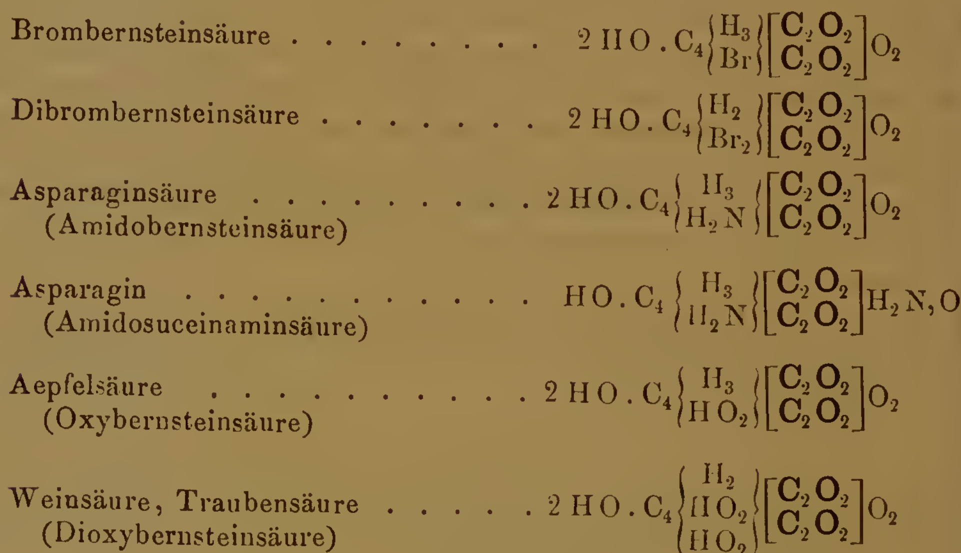
Bernsteinsäure-Methylsalicylsäure findet sich schon S. 281 beschrieben.

Abkömmlinge der Bernsteinsäure.

Ueber die Abkömmlinge der Bernsteinsäure haben besonders die Entdeckungen der letzten Jahre neues Licht verbreitet. Es sind nicht nur einzelne früher unbekannte Substitutionsproducte, z. B. die Brombernsteinsäuren, entdeckt, sondern man hat auch längst bekannte Verbindungen, deren nahe Beziehungen zur Bernsteinsäure man früher kaum ahnte, als einfache Substitutionsproducte derselben erkannt. Schon längst hatte zwar die Wahrnehmung Aufmerksamkeit erregt, dass die Aepfelsäure und Weinsäure sich von der Bernsteinsäure durch den Mehrgehalt von 2 resp. 4 Atomen Sauerstoff unterscheiden, und als man später erkannte, dass die zur Essigsäure in ähnlichem Zusammensetzungsverhältnisse stehenden Säuren, die Glycolsäure und Glyoxylsäure, einfache Substitutionsproducte der Essigsäure seien, lag die Vermuthung nahe, dass die Aepfelsäure und Weinsäure im gleichen Sinne Abkömmlinge der Bernsteinsäure sein möchten, aber dass diese Beziehungen wirklich

obwalten, ist erst durch Schmitt's Entdeckung der directen Umwandlung der Aepfelsäure und Weinsäure in Bernsteinsäure und hernach durch die Beobachtung von Kekulé so wie von Perkin und Duppa bezüglich der Umwandlung von Bernsteinsäure in Aepfelsäure und Weinsäure zur Gewissheit erhoben.

Ausser der Chlorbernsteinsäure, deren gechlorter Aether oben beschrieben ist, die aber bis jetzt noch nicht im freiem Zustande hat dargestellt werden können, sind folgende Verbindungen als Abkömmlinge der Bernsteinsäure anzusprechen und finden als solche sich nachstehend beschrieben:



Brombernsteinsäure	$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$
Dibrombernsteinsäure	$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$
Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure)	$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$
Asparagin (Amidosuccinaminsäure)	$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]H_2N,O$
Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure)	$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$
Weinsäure, Traubensäure (Dioxybernsteinsäure)	$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$

Monobrombernsteinsäure.

Zusammensetzung: $2HO.C_8H_3BrO_6 = 2HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$ von Kekulé[1]) entdeckt.

Brom und Bernsteinsäure wirken im trocknen Zustande wohl aufeinander ein, doch erhält man keine einfache Substitutionsproducte. Wenn man sie aber mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° bis 180° C. erhitzt, so erhält man bald Mono- bald Dibrombernsteinsäure. Ob hierbei die eine oder die andere entsteht, hängt nicht ab von der grösseren oder geringeren Menge des angewandten Broms, sondern lediglich, wie es scheint, von der Menge des zugesetzten Wassers. Bei Gegenwart von viel Wasser entsteht nur Mono-, bei wenig Wasser Dibrombernsteinsäure.

Man erhält die Monobrombernsteinsäure am besten durch Erhitzen einer Mischung von 12 Thln. (Grm.) Bernsteinsäure und etwa 20 Thln.

---

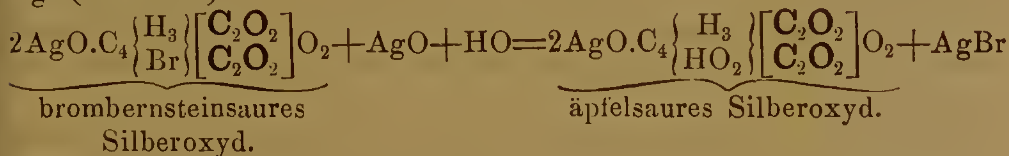
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 117, S. 125.

Brom mit viel Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 180° C. Nach dem Erkalten zeigt sich die Röhre mit einer gelben Flüssigkeit erfüllt, nebst ausgeschiedenen wenigen Krystallwarzen. Beim Oeffnen derselben entweicht viel Kohlensäure, welche einen solchen Druck ausübt, dass die Röhre beim Erhitzen leicht explodirt. Die Krystallwarzen sind Monobrombernsteinsäure, der grösste Theil derselben ist aber in der Flüssigkeit gelöst. Durch Eindampfen und Umkrystallisiren erhält man sie rein.

Sie ist eine farblose, in Wasser, auch in der Kälte, in reichlicher Menge lösliche Säure, krystallisirt weit schwieriger und immer in kleineren Krystallen als die Dibrombernsteinsäure. Weitere Angaben über ihre Eigenschaften liegen zur Zeit nicht vor.

Ihre wässrige Lösung erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, welcher sich unter Bildung von Bromsilber ausserordentlich leicht zersetzt. Die Brombernsteinsäure geht hierbei in Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure) über.

Am besten bewirkt man diese Umsetzung durch Eintragen von Silberoxyd in wässrige Monobrombernsteinsäure. Dabei entsteht zunächst ein weisses Silbersalz, welches schon in der Kälte gelb wird und beim Kochen leicht und vollständig sich im Sinne folgender Gleichung zerlegt (Kekulé[1]):



$$2AgO.C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\end{matrix}\right\}\left\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}\right\}O_2 + AgO + HO = 2AgO.C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}\right\}O_2 + AgBr$$

Dibrombernsteinsäure.

Zusammensetzung: $2HO.\ C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}\right\}O_2$ — Sie ist von Perkin und Duppa[2]) zuerst dargestellt nach folgendem Verfahren.

Gleiche Volumina Brom und Bernsteinsäurechlorid (Succinylchlorid) werden in einer starken, vorn mit einer etwa 1 Zoll langen, engen, stark verdickten Spitze versehenen, zugeschmolzenen Glasröhre 3 bis 4 Stunden lang auf 120° bis 130° C. erhitzt. Die enge feine Spitze ist nothwendig, damit beim nachherigen Abbrechen die eingeschlossene stark comprimirte Bromwasserstoffsäure nicht in zu raschem Strome entweichen kann, was ein Herausschleudern der Flüssigkeit zur Folge haben würde. Das erhaltene Product, eine ölige Flüssigkeit, ist Dibrombernsteinsäurechlorid: $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}\right\}Cl_2$. Dasselbe wird durch 1- bis 2-

[1]) A. a. O.

[2]) Quarterly Journal of the Chemical Society, Bd. 13, S. 102; und Annalen der Chemie Bd. 117, S. 130.

ständiges Schütteln mit dem 2- bis 3fachen Volumen Wasser in Salzsäure und Dibrombernsteinsäure zersetzt, welche sich dabei krystallinisch ausscheidet. Dieser krystallinische Absatz wird zur Beseitigung von Salzsäure und einer zugleich entstandenen leichtlöslichen Säure (Monobrombernsteinsäure) mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, und darauf in einer mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gelöst. Die von etwas öliger Substanz abfiltrirte Salzlösung setzt auf Zusatz von Salpetersäure die Dibrombernsteinsäure als krystallinischen Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen ist sie völlig rein.

Folgende einfachere Methode ist später von Kekulé [1]) angegeben: In einer hermetisch verschlossenen starken Glasröhre werden 12 Grm. Bernsteinsäure, 33 Grm. (11 Cubikcentimeter) Brom und 12 Grm. Wasser auf 150°—160° C erhitzt. Nach beendeter Reaction ist alles Brom verschwunden und der ganze Röhreninhalt in eine feste aus grauen Krystallen bestehende Masse verwandelt. Beim Oeffnen derselben entweicht Bromwasserstoffgas. Zur Reinigung des Productes bringt man in die Röhre zuerst kaltes Wasser, löst dann in siedendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung erhält man die Dibrombernsteinsäure in grossen weissen undurchsichtigen Prismen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Verdunstung noch mehr davon.

Dibrombernsteinsäure bildet sich nach Kekulé [2]) auch durch directe Vereinigung der Fumarsäure und der Maleinsäure mit Brom bei gelindem Erhitzen.

Sie schmeckt und reagirt stark sauer, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich löslich; sie löst sich auch in Alkohol, sehr leicht in Aether und kann durch letzteren der wässrigen Lösung entzogen werden. Die Krystalle decrepitiren bei mässigem Erhitzen; in höherer Temperatur erfolgt Zersetzung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure.

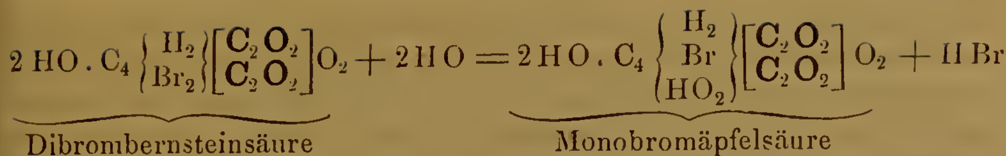
Dibrombernsteinsaure Salze [3]). Es sind bis jetzt nur neutrale Salze der Dibrombernsteinsäure dargestellt. Sie werden beim Kochen mit Wasser entweder für sich oder bei Gegenwart einer freien starken Base leicht zersetzt, und liefern hierbei je nach den Umständen verschiedene Producte. Bald tritt 1 At. Brom in Verbindung mit Wasserstoff aus, gegen Aufnahme der Elemente von 1 At. Wasserstoffsuperoxyd, wodurch Monobromäpfelsäure entsteht; bald treten 2 At. Brom als Bromwasserstoffsäure aus, unter Aufnahme der Elemente von 2 Atomen Wasserstoffsuperoxyd, und es bildet sich dann Weinsäure; bald endlich tritt 1 At. Brom in Verbindung mit 1 At. Wasserstoff ohne Substitution aus unter Bildung von Monobrommaleinsäure (Kekulé). Jene Zersetzungen erhalten durch folgende Gleichungen einen symbolischen Ausdruck:

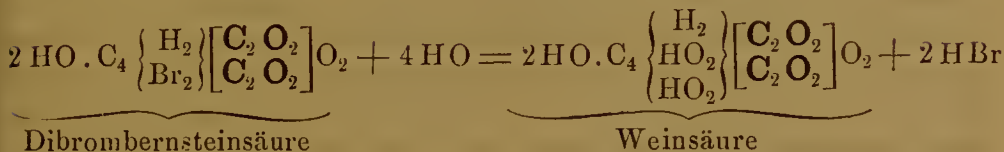
---

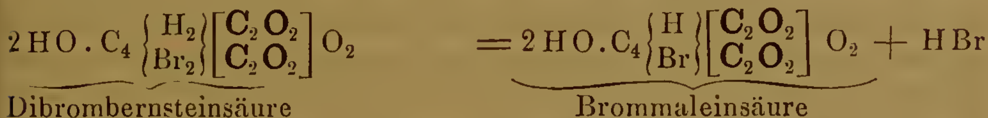
[1]) Annalen der Chemie Bd. 117, S. 123.

[2]) Annalen der Chemie, Supplement I, 1861, S. 131.

[3]) Perkin und Duppa a. a. O. — Kekulé, Annalen der Chemie, Suppl. zu Bd. 117—120 (1861) S. 354 ff.







Von diesen Metamorphosen finden häufig zwei gleichzeitig neben einander Statt, so beim Kochen der wässrigen Lösungen des Baryt- und Kalksalzes.

Das Silbersalz (s. d.) erfährt ausserdem noch eine andere sekundäre Zersetzung.

Die auf diese Weise aus der Dibrombernsteinsäure künstlich bereitete Weinsäure ist weder mit der normalen Weinsäure, noch mit der Traubensäure identisch; sie ist optisch unwirksam und lässt sich nicht wie die Traubensäure in zwei Componenten spalten (Kekulé).

Dibrombernsteinsaures Natron: $2NaO . C_8H_2Br_2O_6 + 8HO$, ist in Wasser sehr löslich, setzt sich beim langsamen Verdunsten in kleinen undeutlichen Krystallen ab. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man es in grossen perlmutterglänzenden Blättchen, welche an trockner Luft allmälig verwittern und bei 100°C. leicht 8 At. Krystallwasser verlieren. Die neutrale wässrige Lösung wird durch Kochen zersetzt in Bromnatrium und saures bromäpfelsaures Natron, welches beim Erkalten der eingeengten Flüssigkeit sich krystallinisch abscheidet.

Dibrombernsteinsaures Ammoniak: $2H_4NO . C_8H_2Br_2O_6$, setzt sich beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen durchsichtigen Krystallen ab; es ist in Wasser sehr leicht löslich, die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Dibrombernsteinsaurer Baryt ist in Wasser löslich. Wird die durch Neutralisation der Säure mit Aetzbaryt oder kohlensaurem Baryt in der Kälte erhaltene neutrale Salzlösung gekocht, so nimmt sie bald eine saure Reaction an, unter gleichzeitiger Ausscheidung einer geringen Menge von weissem pulvrigem neutralem weinsaurem Baryt. Die davon getrennte Flüssigkeit setzt nach hinlänglicher Concentrirung durch Abdampfen, während des Erkaltens, als Hauptproduct der Zersetzung ein anderes, in weissen Warzen krystallisirendes saures Barytsalz ab, welches Kekulé für sauren monobrommaleinsauren Baryt hält. Dass die Analysen desselben mit der Zusammensetzung dieser Verbindung wenig

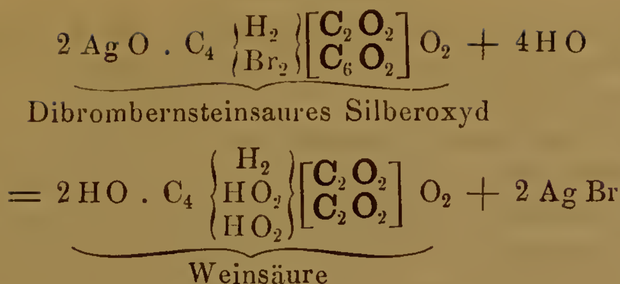
gut übereinstimmen, hat nach Kekulé seinen Grund darin, einmal dass demselben hartnäckig etwas weinsaurer Baryt anhaftet, und sodann darin, dass das Salz während des Trocknens bei 100° C. mit dem Krystallwasser zugleich auch etwas Brommaleinsäure verliert, welche bei dem Versuch im vorderen Theile des Trockenrohrs krystallinisch erstarrte.

Die von Kekulé gefundene procentische Zusammensetzung stimmt eigentlich viel besser zu der Formel des sauren monobromäpfelsauren Baryts, welche sich von der des sauren brommaleinsauren Baryts nur durch den Mehrgehalt der Elemente von 2 Atomen Wasser unterscheidet. Gleichwohl glaubt Kekulé, die Säure in diesem Barytsalz nicht als Bromäpfelsäure, sondern als Brommaleinsäure ansprechen zu müssen, weil die Monobromäpfelsäure durch Kochen mit überschüssigem Kalk oder Baryt leicht in Weinsäure übergeht, jenes saure Barytsalz aber unter gleichen Bedingungen nur neutrales brommaleinsaures Salz erzeugt. — Kekulé erhielt aus 100 Grm. Dibrombernsteinsäure 60 Gr. sauren brommaleinsauren Baryt. Der Rechnung nach hätten 95 Grm. davon gebildet werden müssen. Die Differenz erklärt sich aus der gleichzeitigen Entstehung von weinsaurem Baryt.

Dibrombernsteinsaurer Kalk: $2 CaO . C_8 H_2 Br_2 O_6 + 4 HO$, setzt sich nach dem Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium beim Stehen in kleinen sternförmig gruppirten Prismen ab. Aus der darüber stehenden Flüssigkeit fällt Alkohol noch mehr davon als weissen krystallinischen Niederschlag. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° C. kein Wasser. Erst bei 150° C. gehen die 4 Atome Krystallwasser fort. Die wässrige Lösung wird beim Kochen unter Zersetzung sauer. Setzt man der siedenden Flüssigkeit so lange kohlensauren Kalk oder besser Kalkwasser hinzu, bis sie bei fortgesetztem Kochen nicht mehr sauer wird, so scheidet sich unter Stossen weinsaurer Kalk als weisses krystallinisches Pulver aus. Die Menge desselben beträgt etwa $1/3$ derjenigen Menge, welche entstehen müsste, wenn alle Dibrombernsteinsäure in Weinsäure umgewandelt würde. Gleichzeitig bildet sich aber noch eine andere Säure, deren sehr lösliches Kalksalz in der Mutterlauge bleibt, und daraus nach gehöriger Concentrirung in feinen Nadeln krystallisirt. Kekulé hält dieses Salz für sauren monobromäpfelsauren Kalk.

Dibrombernsteinsaures Bleioxyd. In der Lösung des Ammoniaksalzes bewirkt essigsaures Bleioxyd keine Fällung; erst auf Zusatz von Ammoniak erhält man einen weissen körnigen Niederschlag.

Dibrombernsteinsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_8 H_2 Br_2 O_6$ fällt beim Vermischen des Kali- oder Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag zu Boden. Durch Kochen mit Wasser wird es allmälig unter Entwickelung von Kohlensäure und Ausscheidung von Bromsilber zersetzt, und dabei zum grössten Theile in optisch unwirksame Weinsäure verwandelt:



$$2\,AgO\,.\,C_4 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Br_2 \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_6O_2 \end{bmatrix} O_2 + 4\,HO$$

Dibrombernsteinsaures Silberoxyd

$$= 2\,HO\,.\,C_4 \begin{Bmatrix} H_2 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2 + 2\,AgBr$$

Weinsäure

Die Mutterlauge, aus welcher die Weinsäure auskrystallisirt ist, enthält nach Perkin und Duppa noch eine syrupartige Säure, von der sie vermuthen, dass sie Pyrotraubensäure sei, welche sich von der Weinsäure durch den Mindergehalt der Elemente von 1 At. Kohlensäure unterscheidet. Hierdurch wäre zugleich auch die Bildung der beim Kochen des dibrombernsteinsauren Silberoxyds auftretenden Kohlensäure erklärt.

Dibrombernsteinsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_8H_2Br_2O_6$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-alkoholische Lösung der Dibrombernsteinsäure erhalten, und scheidet sich auf nachherigem Zusatz von Wasser zuerst als Flüssigkeit ab, wird aber während des Waschens krystallinisch. Dieser Aether schmilzt beim Erhitzen mit Wasser (ohne sich in erheblicher Menge darin zu lösen), und destillirt mit den Wasserdämpfen über. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es beim Erkalten in langen weissen Nadeln, beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen durchsichtigen Prismen. Es schmilzt bei 58°C., siedet unter theilweiser Zersetzung von Bromwasserstoff bei 140° bis 150° C.

Amidobernsteinsäure; Asparaginsäure.

Zusammensetzung: $C_8H_7NO_8 = 2\,HO\,.\,C_4 \begin{Bmatrix} H_3 \\ H_2N \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2$.
Sie ist isomer mit der einbasischen Malaminsäure, wurde 1827 von Plisson entdeckt [1]).

Die Asparaginsäure tritt in zwei Varietäten auf, welche sich in ihren Eigenschaften nur wenig und hauptsächlich dadurch von einander unter-

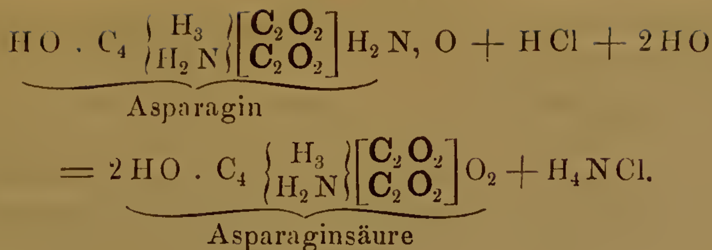
[1]) Plisson, Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 35, S. 175 und Bd. 40, S. 303. — Plisson und Henry daselbst Bd. 45, S. 315. — Boutron-Charlard und Pelouze daselbst, Bd. 52, S. 90; auch Annalen der Chemie Bd. 6, S. 75. — Liebig, Annalen der Chemie Bd. 26, S. 125 und 161. — Wolff, Annalen der Chemie, Bd. 75, S. 293. — Piria, Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 22, S. 160 und Annalen der Chemie Bd. 68, S. 343. — Dessaignes, Compt. rend. de l'acad., Bd. 30, S. 324 und Bd. 31, S. 432; Annalen der Chemie Bd. 83, S. 83, und Journal für pr. Chemie Bd. 50, S. 289 und Bd. 51, S. 247. — Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 34, S. 30, auch in Annalen der Chemie Bd. 82, S. 324.

scheiden, dass die eine die Polarisationsebene des Lichtes dreht, die andere nicht, weshalb man die eine als optisch wirksame oder active, die andere als unwirksame, oder inactive Säure bezeichnet.

Die optisch wirksame Asparaginsäure krystallisirt in undeutlichen rectangulär scheinenden, an den Ecken abgestumpften Blättchen, welche dem rhombischen System angehören; die unwirksame Säure bildet monoklinometrische Krystalle, die immer sehr klein sind und manchmal ein linsenförmiges Ansehen haben. Das specifische Gewicht beider Varietäten ist fast genau dasselbe, nämlich gleich 1,661 und 1,663 gefunden. Beide sind wenig löslich in Wasser, jedoch nicht in gleichem Grade. Die active Säure bedarf 364 Theile Wasser von 11⁰ C., die inactive nur 208 Theile Wassers von 13,5⁰ C. (Pasteur). Diese Lösungen reagiren sauer. Beide Modificationen sind in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch aus; wasserhaltiger Alkohol löst noch weniger davon als Wasser; in absolutem Alkohol sind beide unlöslich. Leichter als vom Wasser werden sie von Salzsäure aufgenommen, welche damit in chemische Verbindung tritt. — Noch ist zu bemerken, dass die Lösungen der activen Säure in Alkalien die Polarisationsebene nach links, ihre Lösungen in Säuren dagegen nach rechts drehen.

Wie man sieht, sind jene Verschiedenheiten in den Eigenschaften der beiden Asparaginsäuren, deren ähnliche sich bei ihren Verbindungen wiederholen, so wenig erheblich, dass die Ursache weniger in einer abweichenden Zusammensetzungsweise der näheren Bestandtheile, als vielmehr in unbekannten physikalischen Bedingungen zu suchen ist. Die nämlichen Abweichungen in einzelnen Eigenschaften wiederholen sich bei der mit der Asparaginsäure in so naher Beziehung stehenden Aepfelsäure. — Bemerkenswerth ist zudem noch der Umstand, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, die inactive in die active Varietät überzuführen, und dass, wo die Erzeugung von Asparaginsäure, gleichviel welches Material dazu dient, bei höherer Temperatur geschieht, man stets die inactive Varietät erhält.

Man gewinnt die Asparaginsäure am leichteten aus dem zuerst in den Sprossen von *Asparagus officinalis* gefundenen, schön krystallisirenden Asparagin durch Kochen mit Kalilauge oder mit starken Säuren. Das Asparagin ist die einbasische Aminsäure der zweibasischen Amidosuccinsäure und würde mit dem rationellen Namen Amidosuccinaminsäure zu bezeichnen sein. Unter dem Einfluss starker Basen oder Säuren verliert sie nach Art aller Aminsäuren das eine ausserhalb des Succinylradicals stehende Amidatom in Form von Ammoniak, und an seine Stelle tritt ein Atom Sauerstoff, wie folgende Gleichung ausspricht:



$$\underbrace{HO \cdot C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_2N \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] H_2N, O}_{\text{Asparagin}} + HCl + 2HO$$

$$= \underbrace{2HO \cdot C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_2N \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2}_{\text{Asparaginsäure}} + H_4NCl.$$

Zur Darstellung der Asparaginsäure aus Asparagin sind verschiedene Vorschriften gegeben. Liebig kocht dasselbe mit wässriger Kalilauge unter Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als sich noch Ammoniak entwickelt, übersättigt hierauf mit Salzsäure, dampft hernach im Wasserbade zur Trockne, und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser aus, wobei reine Asparaginsäure hinterbleibt. Da die active Asparaginsäure, auf welche sich diese Angaben beziehen, mit Salzsäure eine krystallinische chemische Verbindung eingeht, welche, wenn sie von aller überschüssigen Salzsäure durch Abdampfen im Wasserbade befreit ist, beim Auflösen in Wasser nur einen Theil der Asparaginsäure fallen lässt, der grösste Theil aber mit Salzsäure verbunden in Lösung bleibt, so ist auch aus dieser Flüssigkeit noch viel Säure zu gewinnen. Vielleicht eignet sich die Essigsäure am besten zu ihrer Abscheidung aus alkalischer Lösung.

Statt der Kalilauge kann man auch Barytwasser anwenden; der Baryt ist hernach durch verdünnte Schwefelsäure genau auszufällen.

Selbst Bleioxyd zersetzt das Asparagin beim Kochen mit Wasser, und es entsteht unlösliches asparaginsaures Bleioxyd, welches man in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, aus welchem die Asparaginsäure beim Erkalten sich in krystallinischen Blättchen ausscheidet.

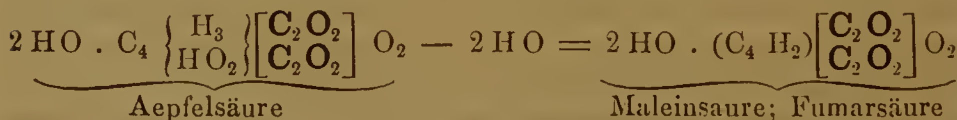
Nach Dessaignes bereitet man die Asparaginsäure leicht durch dreistündiges Kochen von Asparagin mit überschüssiger Salzsäure. Der beim nachherigen Eindampfen zur Trockne bleibende Rückstand, welcher aus Chlorammonium und nach Dessaignes aus einer Verbindung der Asparaginsäure mit Salzsäure besteht, wird in etwas Wasser gelöst, darauf die Lösung in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit Ammoniak neutralisirt und dann mit der andern Hälfte vermischt, so dass die Salzsäure nun an Ammoniak gebunden ist. Beim Erkalten der heissen Flüssigkeit scheidet sich eine reichliche Krystallisation von Asparaginsäure aus.

Die auf die eine oder die andere Weise aus dem Asparagin bereitete Asparaginsäure ist die optisch wirksame Varietät. Doch lässt sich daraus auch die optisch unwirksame Varietät, oder wenigstens die in den Formen der unwirksamen Varietät krystallisirende Säure erhalten, dadurch dass man dasselbe so lange auf 200°C. erhitzt, als es noch Ammoniak ausgiebt. Die zurückbleibende braune, wenig lösliche Masse liefert nach

Behandlung mit Salzsäure eine in kurzen harten Prismen krystallisirende Asparaginsäure (Dessaignes[1]).

Die Asparaginsäure lässt sich auch aus der ihr nahe verwandten Aepfelsäure, so wie aus der Fumarsäure und Maleinsäure durch trockne Destillation der sauren Ammoniaksalze erzeugen (Dessaignes), auf diese Weise aber nur in der optisch unwirksamen Varietät erhalten. Erhitzt man trocknes saures äpfelsaures Ammoniak, welches man zweckmässig zuvor mit etwas Ammoniak befeuchtet, auf 160° bis 200° C., so geht Wasser fort, und es hinterbleibt ein in Wasser wenig lösliches Product, welches die Zusammensetzung der Asparaginsäure minus Wasser hat. Wolff fand dasselbe nahezu nach der Formel $C_8 H_3 N O_4$ zusammengesetzt; Pasteur's Analysen führen genau zu der Formel $C_8 H_4 N O_5$. Letztere verdoppelt, enthält die Elemente von wasserfreier Asparaginsäure und des Körpers $C_8 H_3 N O_4$, welcher möglicher Weise Cyanacrylsäurehydrat: $HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_2 N \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] O$, ist. Erst durch Kochen mit Salzsäure geht jene rückständige Masse in Asparaginsäure über.

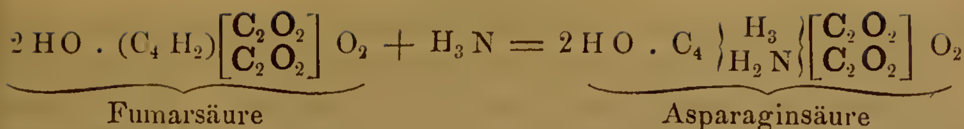
Es ist bis jetzt nicht versucht, ob die Asparaginsäure selbst, durch Erhitzen auf 200° C. Wasser verliert und in dieselbe Substanz sich verwandelt, welche aus dem sauren äpfelsauren Ammoniak bei dieser Temperatur entsteht. Immerhin ist dies sehr wahrscheinlich. Jener schwer lösliche, beim Erhitzen dieses Salzes zurückbleibende Rückstand dürfte dann als secundäres Zersetzungsproduct der primär aus dem sauren äpfelsauren Ammoniak gebildeten Asparaginsäure gelten. Um diese muthmaasslich primäre Bildung der Asparaginsäure zu verstehen, muss man sich vergegenwärtigen, dass die Aepfelsäure bei 170° C. die Elemente von 2 At. Wasser verliert, und in die isomeren Säuren: Maleinsäure und Fumarsäure, übergeht, welche sich von der Bernsteinsäure bei gleicher Sättigungscapacität und sehr ähnlicher Zusammensetzung durch den Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff im Radical unterscheiden:



$$\underbrace{2 HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H O_2 \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right] O_2}_{\text{Aepfelsäure}} - 2 HO = \underbrace{2 HO . (C_4 H_2) \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix} \right] O_2}_{\text{Maleinsaure; Fumarsäure}}$$

Wie die Fumarsäure durch directe Vereinigung mit 2 At. Brom, oder 1 At. Bromwasserstoff oder mit 2 At. Wasserstoff sich leicht in Dibrombernsteinsäure, resp. Monobrombernsteinsäure und Bernsteinsäure überführen lässt, so darf man annehmen, dass im Augenblicke, wo die Fumarsäure aus saurem äpfelsaurem Ammoniak durch Wasserverlust entsteht, sie an Stelle von H und HO_2 sofort die Bestandtheile des Ammoniaks: H und $H_2 N$, assimilirt und so Asparaginsäure erzeugt:

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3.] Bd. 18, S. 254; auch in Annalen der Chemie Bd. 76, S. 280.



$$2\,HO\,.\,(C_4\,H_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2 + H_3N = 2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$$

Fumarsäure — Asparaginsäure

Noch einfacher ist die Annahme, dass die Atomgruppe HO_2 im Radical der Aepfelsäure beim Erhitzen des Ammoniaksalzes dem Ammoniak selbst das eine zur Bildung von Wasser erforderliche Wasserstoffatom entzieht, und dass dann das restirende Amid gleich an die Stelle des eliminirten Atoms HO_2 tritt.

Die erstere Vorstellung findet noch eine Unterstützung in der von Dessaignes beobachteten Thatsache, dass saures fumarsaures und saures maleinsaures Ammoniak beim Erhitzen auf 160° bis 200° C. ebenfalls eine in Wasser schwer lösliche Substanz hinterlassen, dem Rückstand von saurem äpfelsaurem Ammoniak sehr ähnlich, aber nach Dessaignes damit nicht (?) identisch, welche mit diesem die Eigenschaft theilt, beim Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure überzugehen.

Verwandlungen der Asparaginsäure. Beim starken Erhitzen bläht sie sich stark auf und verkohlt unter Ausgabe von Ammoniak und anderen brenzlichen Producten. Ob, wie oben bemerkt, bei vorsichtigem Erhitzen auf höchstens 200° C. bloss Wasser austritt und die Verbindung $C_8H_3NO_4$ oder $C_8H_4NO_5$ entsteht, bleibt noch durch Versuche zu ermitteln.

Beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat entweicht ebenfalls Ammoniak nebst Wasserstoff; der Rückstand enthält hernach essigsaures Kali (Piria). Durch blosses Kochen mit Kalilauge, selbst concentrirter, wird die Asparaginsäure nicht verändert, ein Beweis, dass sie das Amid in festerer Verbindung enthält als die Aminsäuren, zu welchen sie bislang allgemein gezählt ist.

Gegen starke Säuren ist sie ziemlich beständig. Concentrirte Schwefelsäure zerstört sie erst beim Erhitzen. — Von Salpetersäure wird sie nur dann verändert, wenn dieselbe salpetrige Säure enthält. In diesem Falle, oder wenn man in ihre salpetersaure Lösung Stickoxydgas einleitet, verwandelt sie sich ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten anderer Amidosäuren, unter Entwickelung von Stickgas in die betreffende Oxysäure, die Aepfelsäure, und zwar die optisch wirksame Asparaginsäure in active, die optisch unwirksame in inactive Aepfelsäure.

Durch Gährung geht die Asparaginsäure leicht in Bernsteinsäure über.

Verbindungen der Asparaginsäure. Wie die Amidoessigsäure, Amidobenzoësäure und andere einbasige Amidosäuren vereinigt sich auch die zweibasische Asparaginsäure sowohl mit Säuren wie mit Basen zu Salzen. Wie überall, wo Amid an die Stelle von Wasserstoff in die Säureradicale eintritt, hierdurch die sauren Eigenschaften bedeutend abgeschwächt werden, so ist auch die Asparaginsäure eine weit schwächere Säure als die Bernsteinsäure, von der sie abstammt. Es kann daher nicht befremden, dass ihre neutralen Salze mit starken

Basen alkalisch reagiren — auch das amidoessigsaure Kali reagirt stark alkalisch — und dass aus dem neutralen Barytsalz mit 2 At. Baryt das eine Atom Baryt durch Kohlensäure leicht gefällt wird. Aus dem nämlichen Grunde scheint sie von den stärksten Basen, den Alkalien, auch nur ein Atom neutralisiren zu können.

Asparaginsaures Kali, saures: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_5 N O_6$. Selbst bei übersehüssigem Kali, wenn man auf 1 At. Asparaginsäure 2 At. Kali nimmt, und die concentrirte, sehr stark alkalisch reagirende Lösung mit Alkohol vermischt, scheidet sich nur das saure Salz als dickflüssige Masse aus, welche sich durch Wasser mit Alkohol leicht reinigen lässt. Die wässrige Lösung dieses Salzes reagirt neutral (Laurent[1]). Ist dieselbe zur Syrupconsistenz eingedampft, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die sich jedoch von der zähen Mutterlauge nicht gut befreien lassen.

Asparaginsaures Natron, saures: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_5 N O_6 + 2 HO$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung des durch Neutralisation der Säure mit Natron erhaltenen Salzes beim langsamen Verdunsten in verschiedenen Formen, je nach dem man optisch wirksame oder unwirksame Asparaginsäure angewandt hat. Das Natronsalz der ersteren bildet nadelförmige, stark gestreifte Prismen des rhombischen Systems, das der letzteren bildet monoklinometrische Krystalle mit häufiger Zwillingsbildung. Beide verlieren bei 150°C. die zwei Atome Krystallwasser. Bei 170°C. erleidet die Verbindung weitere Zersetzung unter Ausgabe von Ammoniak.

Das durch Auflösen der Asparaginsäure in 2 At. Natron entstehende Salz, wahrscheinlich die neutrale Verbindung, ist nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Das asparaginsaure Ammoniak ist in Wasser sehr leicht löslich und schwer zu krystallisiren. Die Lösung verliert beim Verdampfen Ammoniak und wird sauer.

Asparaginsaurer Baryt: $2 BaO . C_8 H_5 NO_6 + 6 HO$, scheidet sich beim Vermischen der heissen etwas concentrirten Lösung des sauren Salzes mit Barythydrat als krystallinische Masse ab, welche, nach Zusatz von Wasser zum Sieden erhitzt, sich löst. Aus dieser heiss filtrirten, vor dem Zutritt der Kohlensäure der Luft geschützten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten das neutrale Salz in glänzenden, ziemlich dicken Prismen ab. Es verliert im Vacuum 3, bei 160°C. alle 6 At. Krystallwasser. Seine wässrige Lösung reagirt stark sauer; Kohlensäure schlägt daraus die Hälfte des Baryts nieder.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_5 NO_6 + 4 HO$, wird durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt und Wasser in Lösung erhalten, kry-

[1]) Compt. rend. des travaux de Chim. par Laurent et Gerhardt 1851, S. 177.

stallisirt beim Verdampfen derselben in feinen seideartigen Nadeln, die bei 160° C. ihr Krystallwasser ausgeben.

Asparaginsaurer Kalk: $2\,CaO\,.\,C_8\,H_5\,NO_6 + 8\,HO$. Das durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in wässriger Asparaginsäure erhaltene saure Kalksalz, welches beim Eindampfen zu einer gummiartigen Masse wird, nimmt beim Vermischen mit Kalkhydrat in kleinem Ueberschuss noch ein zweites Atom Kalk auf. Das entstehende neutrale Salz von obiger Zusammensetzung setzt sich aus der klar filtrirten Lösung beim Verdunsten über Aetzkalk in sehr schönen Prismen ab, die sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und beim Einleiten von Kohlensäure fällt kohlensaurer Kalk nieder. Es verliert sein Krystallwasser bei 160°C.

Asparaginsaure Magnesia. Das neutrale und das saure Salz hinterbleiben beim Verdampfen der wässrigen Lösungen als gummiartige Massen.

Das Zinksalz hinterbleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als weisse undurchsichtige, an der Luft nicht zerfliessliche Masse.

Asparaginsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_8\,H_5\,NO_6 + HO$. Beim Vermischen des Natronsalzes der activen Asparaginsäure mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd entsteht ein Niederschlag, welcher sich in eine weiche Masse verwandelt, und bei ruhigem Stehen bilden sich zu harten Warzen strahlenförmig vereinigte Krystalle, welche nicht asparaginsaures, sondern ein eigenthümliches basisches essigsaures Bleioxyd mit 65 Proc. Bleioxyd sind. — Wird das Natronsalz der inactiven Säure eben so behandelt, so erhält man einen käsigen Niederschlag, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt, nachdem sie mit viel Wasser verdünnt ist, nach einigen Tagen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche sich zu kugelförmigen, sehr harten Massen vereinigen von obiger Zusammensetzung. Ihr Krystallwasser geht bei 100°C. nicht fort.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8\,H_5\,NO_6$, fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit Bleizucker nieder. Dieser Niederschlag löst sich in überschüssigem essigsaurem Bleioxyd wie in asparaginsaurem Kali, leicht auch in stärkeren Säuren.

Asparaginsaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_8\,H_5\,NO_6 + 10\,HO$. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd heiss mit saurem asparaginsaurem Baryt gefällt, so erhält man eine ziemlich dunkle violette Flüssigkeit, welche sich beim Erkalten mit seideartigen, sehr leichten, blassblauen, in Wasser sehr wenig löslichen Krystallen von obiger Zusammensetzung erfüllt. Die Mutterlauge ist nur wenig gefärbt und enthält viel freie Schwefelsäure. Es löst sich in der Wärme in freier Asparaginsäure auf, und bildet dann wieder die violette Lösung. Bei 160°C. wird es grün und verliert sein Krystallwasser.

Das saure Salz ist in festem Zustande nicht bekannt.

Asparaginsaures Quecksilberoxyd: $2\,HgO\,.\,C_8\,H_5\,NO_6 + HO$, erhält man beim Kochen von Quecksilberoxyd mit wässriger Asparaginsäure als weisses, in heissem Wasser unlösliches Pulver. Das Salz behält sein Wasser bei 100° C. zurück. Es entsteht auch durch Fällen von asparaginsaurem Natron mit Quecksilberchlorid; ist eins der beiden Salze im Ueberschuss vorhanden, so löst es sich leicht darin auf.

Asparaginsaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_8\,H_5\,NO_6 + HO$. Wird Asparaginsäure, active oder inactive, in etwas überschüssigem Ammoniak gelöst und dann salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, so erhält man einen anfangs sich wieder lösenden weissen, amorphen Niederschlag, welcher nach Zusatz einer grösseren Menge von salpetersaurem Silberoxyd, und wenn die Flüssigkeiten nicht zu verdünnt sind, bleibt. Aus der davon getrennten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit noch krystallinische kugelförmige Aggregate aus. Letztere haben dieselbe Zusammensetzung wie der weisse Niederschlag; beide sind das neutrale asparaginsaure Silberoxyd mit einem Atom Wasser, welches bei 100° C. fortgeht.

Saures asparaginsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix} AgO \\ HO \end{matrix}\right\}\,.\,C_8\,H_5\,NO_6$. Wird die Mutterlauge, woraus sich jene krystallinischen, kugelförmigen Aggregate des neutralen Salzes ausgeschieden haben, noch länger sich überlassen, so setzt sie das saure Salz in gelblichen Krystallen ab, wahrscheinlich in desto grösserer Menge, je weniger das ursprünglich zur Fällung angewandte asparaginsaure Ammoniak mit Ammoniak übersättigt war. Man kann es auch durch Kochen von Silberoxyd mit wässriger Asparaginsäure darstellen.

Zusammengesetzte Aether der Asparaginsäure sind bislang nicht bekannt, dürften aber vielleicht auf ähnlichem Wege hervorzubringen sein, wie z. B. das amidobenzoësaure Aethyloxyd entsteht.

Schwefelsaure Asparaginsäure: $2\,HO\,.\,C_8\,H_5\,NO_6 + 2\,HO\,.\,S_2\,O_6$. Fügt man zu concentrirter, gegen 60° C. warmer Schwefelsäure in einer weiten Röhre so lange Asparaginsäure, als diese davon noch aufgenommen wird, und verschliesst die Röhre nach einigen Tagen, so bilden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit grosse zusammengewachsene Prismen. Man breitet sie auf eine poröse Platte aus, und wäscht sie hernach rasch mit Alkohol. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure haben sie obige Zusammensetzung.

Chlorwasserstoff-Asparaginsäure: $2\,HO\,.\,C_8\,H_5\,NO_6 + HCl$. Es ist schon oben bemerkt, dass die Asparaginsäure sich in Salzsäure wie auch in Salpetersäure viel leichter löst als in Wasser. Dampft man eine solche überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung zur Syrupconsistenz ein und lässt langsam erkalten, so krystallisirt jene Verbindung aus.

Durch wiederholtes Auflösen und Eindampfen verliert sie nach und nach alle Salzsäure (Dessaignes). Die Zusammensetzung ist die nämliche, wenn man active oder inactive Säure anwendet, aber in manchen anderen Punkten zeigen sich nach Pasteur merkliche Verschiedenheiten.

Die salzsaure Verbindung der activen Säure krystallisirt in rhombischen Prismen, welche an der Luft zerfliessen und sich dabei unter Ausscheidung von Asparaginsäure zersetzen. Auch beim Auflösen der Krystalle in Wasser scheidet sich viel Asparaginsäure ab, löst sich aber auf Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure wieder auf. Diese Lösung dreht die Polarisationsebene rechts.

Die gleich zusammengesetzte salzsaure Verbindung der inactiven Asparaginsäure, welche wie diese optisch unwirksam ist, krystallisirt in Prismen, welche dem monoklinometrischen System angehören, diese sind luftbeständig und zerfliessen nicht wie die rhombischen Prismen der activen salzsauren Asparaginsäure. Beim Auflösen in Wasser erfolgt auch Zersetzung, doch keine Ausscheidung von Asparaginsäure, weil die inactive Säure in Wasser viel löslicher ist als die active.

Beim Erhitzen verlieren die salzsauren Verbindungen der activen und inactiven Asparaginsäure nahezu bei derselben Temperatur Salzsäure und Wasser, und hinterlassen den S. 430 besprochenen unlöslichen Körper von der Zusammensetzung: $C_8 H_4 N O_5$, dessen Atomgewicht vielleicht noch einmal so gross ist, als jene Formel ausdrückt.

Salpetersaure Asparaginsäure erhält man gleich der Chlorwasserstoffverbindung in schönen Krystallen.

Succinaminsäure.

Diese nach der Formel: $HO \,.\, (C_4 H_4) \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] H_2 N, O$ zusammengesetzte einbasische Säure ist in freiem Zustande noch nicht bekannt, sondern von Laurent und Gerhardt[1]) nur in Verbindung von Silberoxyd dargestellt.

Das Silbersalz entsteht, wenn man Silbersuccinimid, ein Amid, welches 2 At. Wasserstoff durch 1 At. des zweiatomigen Bernsteinsäureradicals: $C_8 H_4 O_4$, das dritte Wasserstoffatom durch Silber vertreten enthält: $\left.\begin{matrix} (C_8 H_4 O_4)'' \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, dessen Darstellung und Eigenschaften später unter den organischen Ammoniaken beschrieben werden sollen, längere Zeit mit Wasser kocht, dem wenige Tropfen Ammoniak zugefügt sind. Dieses Amid verwandelt sich dabei unter Aufnahme der Elemente von Wasser in succinaminsaures Silberoxyd, welches beim Abdampfen in kleinen, glänzenden graden rhombischen Prismen auskrystallisirt:



$$\left.\begin{matrix} (C_8 H_4 O_4)'' \\ Ag \end{matrix}\right\} N + 2 HO = Ag O \,.\, (C_8 H_4 O_4) H_2 N, O.$$

Dieses Salz ist viel leichter in Wasser löslich, als jenes Amid,

---

[1]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, 1859, S. 111.

auch unterscheidet es sich von diesem dadurch, dass es beim raschen Erhitzen nicht explodirt.

Wird das Silber durch Salzsäure ausgefällt und die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung verdunstet, so erhält man nicht Succinaminsäure, sondern Krystalle von Disuccinamid: $\left.\begin{matrix}(C_8 H_4 O_4)_2'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$. Die Succinaminsäure scheint demnach im freien Zustande sehr wenig beständig zu sein. Eine viel grössere Beständigkeit hat das Substitutionsproduct, welches an Stelle von 1 At. Wasserstoff im Radical 1 At. Amid enthält, die nachstehend beschriebene Amidosuccinaminsäure, welche Verbindung den Namen Asparagin führt.

Amidosuccinaminsäure; Asparagin.

Zusammensetzung: $C_8 H_8 N_2 O_6 = HO . C_4 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2 N \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] H_2 N, O$

Ist isomer, aber nicht identisch mit dem Amid der Aepfelsäure, dem Malamid: $\left.\begin{matrix}(C_4 H_4 O_2) \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

Das Asparagin ist 1805 von Vauquelin und Robiquet in den Sprossen von *Asparagus officinalis* entdeckt, und nachher noch in vielen anderen Pflanzen und Pflanzentheilen aufgefunden. Seine Zusammensetzung lehrte erst später Liebig[1]) kennen. Ausser ihm haben besonders Boutron-Charlard und Pelouze[2]), Piria[3]), Dessaignes[4]) und Pasteur[5]) weitere Untersuchungen darüber angestellt. Die Ansichten über seine rationelle Zusammensetzung finden sich weiter unten in einem besonderen Capitel besprochen.

Was das Vorkommen des Asparagins im Pflanzenreich betrifft, so ist es gefunden in den Sprossen von *Asparagus acutifolius* und in denen des Hopfens, in den Wurzeln von *Symphytum officinale*, von *Convallaria majalis* und *Robinia pseudacacia*, in der Eibisch- und Süssholzwurzel, in den Früchten von *Castanea vesca*, in den Blättern von *Atropa Belladonna*, im Milchsaft von *Lactuca sativa*, in den Knollen der Kartoffeln, nicht aber in den Keimen, welche dieselben in dem Keller treiben, in den Keimen von *Pisum sativum*, *Ervum lens* u. a. m., auch in den im Keller entstandenen Keimen von Dahlienknollen und Eibischwurzeln, endlich in reichlicher Menge in den Schösslingen der Leguminosen. Zu seiner Darstellung dienen besonders die Keime der Wicke.

---

1) Annalen der Chemie, Bd. 7, S. 146. — 2) Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 52, S. 90, auch in Annalen der Chemie Bd. 6, S. 75. — 3) Annales de Chim. et de Phys. [3.], Bd. 22, S. 160; Annalen der Chemie, Bd. 68, S. 343. — 4) Annales de Chim. et de Phys. [3.], Bd. 34, S. 149; Annalen der Chemie, Bd. 82, S. 237. — 5) Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 31, S. 70.

Es ist bemerkenswerth, dass die Samen der Leguminosen kein Asparagin enthalten; dasselbe bildet sich erst mit der Entwickelung der Keime, seine Menge nimmt nachher ab und verschwindet nahezu mit der Entwickelung der Blüthe; sobald die Frucht sich gebildet hat, lässt sich in keinem Theile der Pflanze noch Asparagin auffinden.

Das Asparagin krystallisirt in wasserhellen geraden Prismen mit rhombischer Basis, deren scharfe Ecken durch vier Flächen abgestumpft sind. Die Krystalle sind hart und knirschen zwischen den Zähnen. Sie enthalten zwei Atome Krystallwasser, welche bei 100°C. fortgehen, wobei sie matt und undurchsichtig werden. An der Luft halten sie sich unverändert. Sie besitzen einen kühlenden, schwach Ekel erregenden Geschmack, lösen sich in 58 Thln. Wasser von 13°C. und in 4,5 Thln. siedenden Wassers. Die wässrige Lösung röthet schwach Lackmus, und dreht, wenn sie heiss gesättigt ist, den polarisirten Lichtstrahl nach links. Dieselbe Drehung bewirkt noch stärker seine Lösung in Natron oder Ammoniak, wogegen die Auflösungen in Salzsäure und Salpetersäure die Polarisationsebene rechts drehen. In Aether und absolutem Alkohol ist das Asparagin unlöslich; wässriger Alkohol nimmt desto mehr davon auf, je verdünnter er ist.

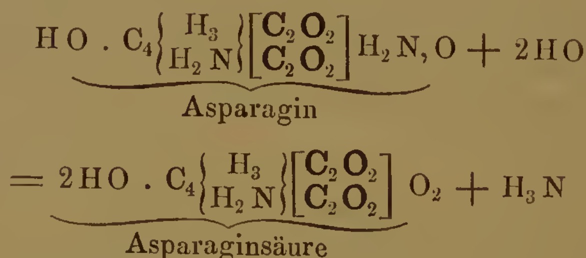
Die Darstellung des Asparagins aus Spargel geschieht sehr einfach dadurch, dass man die Schösslinge auspresst, und die filtrirte, zur Saftdicke abgedunstete Flüssigkeit zur Krystallisation hinstellt. Da der beigemengte Schleim der Krystallisation hinderlich ist, so verfährt man besser so, dass man die Spargel einige Tage in feuchter Leinwand liegen lässt, bis sie anfangen, einen unangenehmen Geruch zu verbreiten. Durch die beginnende Gährung wird die schleimige Substanz zerstört. Sie werden dann zerstossen und mit Wasser ausgepresst. Der hernach ausgekochte Saft wird filtrirt und zur Syrupdicke eingedampft, worauf das Asparagin nach längerem Stehen auskrystallisirt.

Am zweckmässigsten stellt man das Asparagin aus den Keimen der Wicke dar. Man lässt Wicken in einem dunkeln Raume, dessen Boden mit einer Schicht von feuchtem Sand und Gartenerde bedeckt ist, keimen, schneidet die Keime, wenn sie eine Länge von etwa 0,6 Meter erlangt haben, ab, zerquetscht und kocht den ausgepressten Saft in einem kupfernen Kessel kurze Zeit auf. Dabei sondert sich eine beträchtliche Menge coagulirtes Eiweiss aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die erhaltenen noch unreinen Krystalle wäscht man mit etwas kaltem Wasser ab, und reinigt sie weiter durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle. Die so gewonnenen sehr schönen Krystalle sind meist schwach bläulich gefärbt von aufgelöstem Kupferoxyd, wenn das Eindampfen des Saftes in kupfernen Gefässen geschah. Durch Einleiten von etwas Schwefelwasserstoff in die heisse Lösung, woraus das Asparagin krystallisiren soll, erhält man die Krystalle vollkommen rein und farblos. Piria gewann auf diese Weise

aus 20 Pfund Wicken ungefähr 150 Gramme reines Asparagin. Es ist nach seinen Versuchen gleichgültig, ob man die Wicke im Dunkeln oder im hellen Tageslichte wachsen lässt. Pasteur fand dagegen Asparagin bloss in den im Dunkeln gewachsenen Wickenkeimen, und von diesen auch viel weniger als Piria; von der im Lichte gewachsenen, vor der Blüthezeit abgeschnittenen Pflanze erhielt er kein Asparagin.

Verwandlungen des Asparagins. Wird Asparagin so lange auf 200°C. erhitzt, als noch Ammoniak fortgeht, so hinterbleibt eine braune Substanz, welche beim Kochen mit Salzsäure optisch unwirksame Asparaginsäure erzeugt. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt totale Zersetzung unter Ausgabe von Cyanammonium und mit Hinterlassung einer lockeren Kohle.

Schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser erleidet das Asparagin eine langsame Zersetzung, nämlich unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Asparaginsäure und Ammoniak:



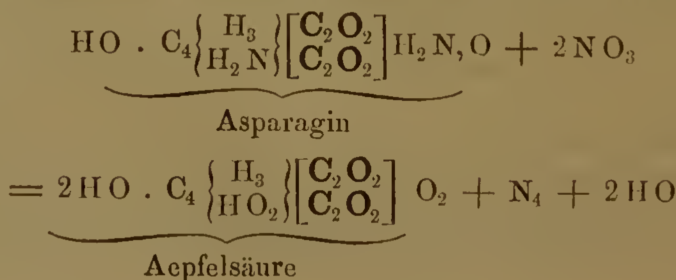
$$\underbrace{HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}H_2N,O}_{\text{Asparagin}} + 2HO$$

$$= \underbrace{2HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Asparaginsäure}} + H_3N$$

Rascher erfolgt diese Umwandlung, wenn man die wässrige Lösung in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf etwa 140°C. erhitzt. Dabei entsteht zugleich, wohl in Folge weiterer secundärer Zersetzung, ein permanentes Gas, dessen Natur und Zusammensetzung noch unbekannt ist (Boutron-Charlard und Pelouze).

Eben so wirken starke Basen und Säuren, wenn man sie mit dem Asparagin kocht. Selbst schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur entwickelt mässig starke Natronlauge in Berührung mit Asparagin nach Verlauf von einiger Zeit, zuweilen sofort, einen starken Ammoniakgeruch. Um jedoch die Umwandlung in Asparaginsäure zu vollenden, ist stets längeres Kochen erforderlich.

Das Asparagin wird durch reine Salpetersäure in der Kälte nicht verändert, beim Kochen in Asparaginsäure verwandelt. Enthält aber die Salpetersäure salpetrige Säure, so geht es schon in der Kälte, ähnlich wie die Asparaginsäure, unter Stickgasentwickelung in Aepfelsäure über:



$$\underbrace{HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}H_2N,O}_{\text{Asparagin}} + 2NO_3$$

$$= \underbrace{2HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Aepfelsäure}} + N_4 + 2HO$$

Die wässrige Lösung von reinem Asparagin hält sich beim Aufbewahren unverändert. Enthält dasselbe aber noch fremde organische Materien beigemengt, so geräth es bald in Gährung. Die Flüssigkeit wird alkalisch, nimmt den Geruch nach faulenden Thierstoffen an, und bedeckt sich mit einer weissen schleimigen, an Infusorien reichen Haut. Das Asparagin geht dabei zunächst in asparaginsaures und schliesslich in bernsteinsaures Ammoniak über.

Verbindungen des Asparagins. Das Asparagin, die Amidosuccinaminsäure, ist eine einbasische Säure und steht bezüglich ihrer Zusammensetzung zur Asparaginsäure in ähnlichem Verhältniss, wie die Succinaminsäure zur Bernsteinsäure. Sie enthält ausser dem im Radical ein Atom Wasserstoff ersetzenden Amid, welches es mit der Asparaginsäure gemeinschaftlich besitzt, noch ein zweites Atom Amid, und zwar an Stelle des einen der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Asparaginsäure. Nach Art der Amidosäuren hat es sehr schwach saure Eigenschaften und ist begreiflicher Weise eine noch schwächere Säure, als die zweibasische Asparaginsäure. Wie diese und alle bislang bekannte Amidosäuren vereinigt es sich nicht nur mit Basen, sondern auch mit starken Säuren zu beständigen krystallisirbaren Verbindungen, und es theilt mit der Amidoessigsäure u. a. auch die Fähigkeit, direct mit Salzen chemische Verbindungen von constanter Zusammensetzung einzugehen. — Ich behalte bei der nachfolgenden Beschreibung den Namen Asparagin bei, welcher sich einmal eingebürgert hat und kürzer ist, als die rationelle Bezeichnung: Amidosuccinaminsäure.

Asparagin-Kali: $KO . C_8H_7N_2O_5$, erhält man nach Laurent[1]) beim Uebergiessen von fein gepulvertem Asparagin mit alkoholischer Kalilauge als weiche in Alkohol unlösliche Masse, die bei gelindem Erwärmen syrupartig wird. Wiederholt mit Alkohol gewaschen und nachher im Wasserbade getrocknet, hinterbleibt es zuletzt als durchsichtige, farblose glasige Masse. Bei stärkerem Erhitzen bläht es sich auf und giebt Ammoniak aus.

Das Asparagin löst sich sehr leicht in wässriger Natronlauge, wie auch in Ammoniak. Lässt man die ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so verdunstet alles Ammoniak und reines Asparagin krystallisirt aus.

Asparagin-Kalk entsteht durch Auflösen von Asparagin in Kalkhydrat, doch ist die Verbindung nicht frei von überschüssigem Kalk, noch auch krystallisirt erhalten worden. Beim Erhitzen auf 100°C. entweicht Ammoniak (Dessaignes).

Asparagin-Zinkoxyd: $ZnO . C_8H_7N_2O_5$. Eine heisse wässrige Lösung von Asparagin löst Zinkoxyd auf und setzt beim Erkalten das gebildete Zinksalz in Krystallblättchen von jener Zusammensetzung ab.

Asparagin-Bleioxyd ist nicht krystallisirt zu erhalten, sondern

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 23, S. 113.

bildet eine gummiartige, schwer zu trocknende Masse. Es kann durch Kochen von Asparagin mit Bleizucker unter Austreibung der Essigsäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhalten werden.

Asparagin-Kupferoxyd: $CuO . C_8H_7N_2O_5$, bildet sich leicht beim Kochen von Kupferoxyd mit wässrigem Asparagin, und scheidet sich beim Erkalten der blauen Lösung als blaues Krystallpulver ab. Noch leichter gewinnt man es durch Eintragen einer heiss gesättigten wässrigen Lösung von Asparagin in eine heisse concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. Es trübt sich die Mischung entweder sogleich, oder nachdem man sie aufgekocht hat, und die Verbindung scheidet sich dann als reichlicher schön ultramarinblauer Niederschlag ab. Sie ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in heissem Wasser wenig löslich; löst sich aber leicht in Ammoniak und in Säuren.

Asparagin-Cadmiumoxyd: $CdO . C_8H_7N_2O_5$. Cadmiumoxyd löst sich leicht in wässrigem Asparagin. Die heiss filtrirte Lösung setzt das gebildete Salz beim Erkalten in zarten glänzenden Prismen ab.

Asparagin-Silberoxyd: $AgO . C_8H_7N_2O_5$. Wird concentrirte Asparaginlösung mit Silberoxyd gekocht, so scheidet sich das Salz beim Erkalten, zum Theil beim Verdampfen im Dunkeln über Schwefelsäure im Vacuum, als ein pilzartiges Haufwerk von fast schwarzen Krystallen ab, die bei durchfallendem Lichte gelbbraun erscheinen.

Das Asparagin verbindet sich auch mit salpetersaurem Silberoxyd. Eine solche Verbindung von der Zusammensetzung: $2(AgO . NO_5) + HO . C_8H_7N_2O_5$ setzt sich beim Verdampfen einer Lösung von 1 At. Asparagin und 2 At. salpetersaurem Silberoxyd in krystallinischen, aus feinen Nadeln bestehenden Scheiben ab. Mischt man dieselben zu gleichen Atomen, so krystallisirt beim Verdunsten zuerst unverändertes Asparagin aus.

Asparagin-Quecksilberoxyd: $HgO . C_8H_7N_2O_5$. Fügt man zu einer heissen Lösung von Asparagin so lange Quecksilberoxyd, als dasselbe noch davon aufgenommen wird, und dampft die filtrirte Salzlösung ein, so hinterbleibt eine gummiartige Masse, welche jene Verbindung zu enthalten scheint. — Trägt man dagegen in kochendes Wasser, welches Quecksilberoxyd suspendirt enthält, Asparagin im Ueberschuss ein und lässt das Ganze kochen, bis alles Oxyd in ein schneeweisses Pulver verwandelt ist, so hat man in letzterem nach wiederholtem Auswaschen mit kochendem Wasser ein basisches Salz von der Zusammensetzung: $HgO . C_8H_7N_2O_5 + HgO$.

Asparagin-Quecksilberchlorid: $4HgCl + HO . C_8H_7N_2O_5$. Vermischt man die heissen wässrigen Lösungen von 1 At. Asparagin und 4 At. Quecksilberchlorid, so scheidet sich jene Verbindung in feinen Prismen aus. Bei Anwendung einer verhältnissmässig grösseren Menge Asparagin erhält man neben jenen zarten Prismen grosse Krystalle von unverändertem Asparagin.

Schwefelsaures Asparagin bleibt beim Abdampfen einer Auflösung von 1 At. Asparagin in 1 At. zweibasischer verdünnter Schwefelsäure als farblose amorphe Masse zurück.

Salpetersaures Asparagin. Löst man Asparagin in der äquivalenten Menge verdünnter Salpetersäure, und dampft die Lösung im Vacuum ein, so hinterbleibt eine syrupartige Masse, welche nach längerem Verweilen an einem warmen Orte sich fast vollständig in grosse beständige Krystalle verwandelt. Dieselben enthalten Asparagin und Salpetersäure, wahrscheinlich zu gleichen Atomen.

Chlorwasserstoff-Asparagin: $HO . C_8 H_7 N_2 O_5 + HCl$, erhält man durch Auflösen von Asparagin in der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure, Eindampfen in gelinder Wärme und Zusatz von Alkohol, worauf es sich krystallinisch abscheidet.

Eine Verbindung von 2 At. Asparagin mit 1 At. Salzsäure: $2(HO . C_8 H_7 N_2 O_5) + HCl$, entsteht, wenn man entwässertes Asparagin Salzsäuregas absorbiren lässt. Vielleicht ist dieses Product ein blosses Gemenge der ersten Verbindung mit Asparagin.

Oxalsaures Asparagin: $HO . C_8 H_7 N_2 O_5 + 2HO . C_4 O_6$. Eine Mischung gleicher Atome Asparagin und zweibasischer Oxalsäure giebt beim Verdampfen eine aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse von jener Zusammensetzung.

Theoretische Betrachtungen über die chemische Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure.

Es ist interessant, die Wandlungen zu verfolgen, welche unsere Ansichten über die Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure erfahren haben. Die Asparaginsäure, zuerst von Liebig auf Grund der Zusammensetzung ihres Silbersalzes als zweibasische Säure erklärt, galt später und gilt noch heute fast allgemein als einbasische Verbindung. Auch habe ich früher diese letztere Ansicht getheilt, für welche in der That manche Erfahrungen sprechen, namentlich der Umstand, dass sie von den Alkalien immer nur ein Atom bindet.

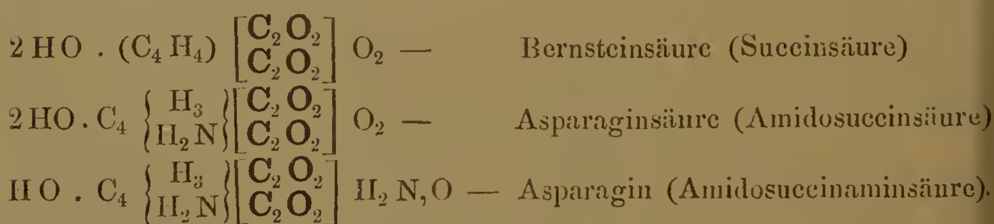
Als es 1848 Piria gelang, das Asparagin und die Asparaginsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in Aepfelsäure überzuführen, und als man bald darauf das äpfelsaure Ammoniak in Asparaginsäure verwandeln lernte, galten sie allgemein als Amide der Aepfelsäure, nämlich das Asparagin als das Diamid und die Asparaginsäure als die Aminsäure derselben; man stellte sich vor, dass sie zur Aepfelsäure genau in derselben Beziehung stehen, wie das Oxamid und die Oxaminsäure zur Oxalsäure.

Diese Betrachtungsweise hat Manches für sich, und wird besonders durch die der Erzeugung von Oxaminsäure aus saurem oxalsaurem Ammoniak scheinbar analoge Umwandlung des sauren äpfelsauren Ammoniaks

in Asparaginsäure, oder wenigstens in einem Körper, welcher beim Kochen mit Salzsäure Asparaginsäure liefert, nicht unerheblich unterstützt. Gleichwohl erweist sich dieselbe bei genauerer Erwägung als falsch. Man hat auffallender Weise einen wesentlichen Punkt bei dieser Frage entweder ganz übersehen, oder wenigstens nicht genug beachtet.

Das Oxamid und die Oxaminsäure, mit denen das Asparagin und die Asparaginsäure verglichen sind, wie alle analog zusammengesetzte Amide und Aminsäuren, werden durch Kochen mit gewöhnlicher starker, oft schon mit verdünnter wässriger Kalilauge in Ammoniak und die betreffenden Säuren zerlegt. Die Asparaginsäure theilt diese Eigenschaft der Aminsäuren nicht, erst beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie unter totaler Zerstörung ihr Amid in Form von Ammoniak aus, das Asparagin aber verliert beim Kochen mit Kalilauge nur die Hälfte seines Stickstoffgehaltes, wobei es in Asparaginsäure übergeht. Dass letzteres nicht das Amid der Aepfelsäure ist, wird ausserdem noch durch die Erfahrung bestätigt, dass das aus Aepfelsäureäther mittelst Ammoniak dargestellte wirkliche Malamid mit dem Asparagin durchaus nicht identisch ist. Vom Malamid lässt sich mit Sicherheit voraussagen, dass es beim Kochen mit Kalilauge beide Stickstoffatome als Ammoniak leicht und zugleich verlieren wird.

Fasst man die Zusammensetzung, die Eigenschaften und das chemische Verhalten der Asparaginsäure scharf ins Auge, so erkennt man leicht, dass diese Säure zu der Classe der Amidosäuren gehört, dass sie ein Derivat der Bernsteinsäure — nicht der Aepfelsäure — ist, und dass sie 1 At. Amid an Stelle von 1 At. Wasserstoff im Radical der Bernsteinsäure enthält. Sie ist Amidobernsteinsäure. Das Asparagin ist wiederum als die Aminsäure der Asparaginsäure aufzufassen, d. h. als Amidobernsteinsäure, worin eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch Amid substituirt wird. Folgende Formeln geben dieser Vorstellung einen symbolischen Ausdruck:



$$2HO \,.\, (C_4H_4)\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2 \text{ — Bernsteinsäure (Succinsäure)}$$

$$2HO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2N \end{matrix}\right\}\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2 \text{ — Asparaginsäure (Amidosuccinsäure)}$$

$$HO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ H_2N \end{matrix}\right\}\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} H_2N,O \text{ — Asparagin (Amidosuccinaminsäure).}$$

Die Asparaginsäure, die einzige bislang bekannte von einer zweibasischen Säure derivirende Amidosäure, steht als solche zur Bernsteinsäure in ähnlicher Relation, wie das Glycocoll zur Essigsäure, und das Asparagin verhält sich bezüglich ihrer Zusammmensetzungsweise wiederum zur Asparaginsäure wie die Oxaminsäure zur Oxalsäure, und wie die Succinaminsäure (deren Amidosäure sie ist) zur Bernsteinsäure. — Die Asparaginsäure, da sie zwei extraradicale Sauerstoffatome besitzt, ist eine zweibasische Säure, wofür Liebig sie auf Grund der Zusammen-

setzung ihres Silbersalzes auch ursprünglich aufgefasst hat. Dass sie von den stärkeren Basen nicht zwei Atome zu sättigen vermag, hat jedenfalls in ihren sehr schwach sauren Eigenschaften seinen Grund. Gleich wie das Glycocoll, das Alanin und andere Amidosäuren von den primären Säuren dadurch in bemerkenswerther Weise sich unterscheiden, dass sie kaum noch als Säuren anzusprechen sind und sogar basische Eigenschaften haben, so ist auch bei der Asparaginsäure der saure Charakter der Bernsteinsäure durch den Eintritt von Amid für Wasserstoff so abgeschwächt, dass sie eben so wohl mit Säuren, wie mit Basen salzartige Verbindungen eingeht. Diese nämliche Eigenschaft theilt mit der Asparaginsäure das Asparagin, nur ist letzteres, da es bloss ein extraradicales Sauerstoffatom enthält, eine einbasische Säure.

Obige Hypothese giebt von dem chemischen Verhalten des Asparagins und der Asparaginsäure nach allen Seiten hin eine befriedigende Erklärung, besonders auch von dem Verhalten beider gegen Kalihydrat. Das Asparagin enthält sowohl das eine Atom Stickstoff, welches beim Kochen mit Kalilauge in Form von Ammoniak so leicht ausgetrieben wird, wie auch das andere, welches erst beim Schmelzen mit Kalihydrat als Ammoniak fortgeht, als Amid, aber mit verschiedenen Functionen, ersteres in der Eigenschaft als Aminsäure, letzteres als Amidosäure, wie obige Formel des Asparagins symbolisch ausdrückt.

Es wird leicht sein, für die Vorstellung, dass die Asparaginsäure Amidobernsteinsäure sei, noch einen weiteren Beweis durch Synthese, nämlich durch ihre Erzeugung aus Brombernsteinsäure, beizubringen, welche voraussichtlich durch Behandlung mit Ammoniak Bromammonium und Asparaginsäure oder vielleicht auch Asparagin liefern wird.

Oxybernsteinsäure; Aepfelsäure.

Zusammensetzung: $C_8H_6O_{10} = 2HO \cdot C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2$.

Die Aepfelsäure ist zuerst 1785 von Scheele aus den unreifen Aepfeln dargestellt, und verdankt diesem Vorkommen ihren Namen. Später fand Donovan sie in den unreifen Vogelbeeren, welche besonders reich daran sind, er hielt sie anfangs für eine besondere Säure und nannte sie Spiersäure, bis Braconnot ihre Identität mit der Aepfelsäure bewies.

Sie ist in dem Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet, und findet sich in freiem Zustande oder an Basen gebunden in den Wurzeln, den Stengeln, im Kraut, dem Holz, den Rinden, in den Blüthen und in der Frucht der verschiedensten Pflanzen. In manchen Pflanzen und Pflanzentheilen kommt sie nur zu gewissen Perioden der Entwickelung vor[1]). Wahr-

[1]) Ein ausführliches Verzeichniss der Pflanzen und Pflanzentheile, in welchem Aepfelsäure gefunden ist, findet sich in Gmelins Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. 5, S. 336. Vergl. auch Handwörterbuch der Chemie 2. Auflage, Bd. 1, S. 172.

scheinlich bestehen verschiedene bislang für besondere Säuren gehaltene Verbindungen, die aus manchen Pflanzen dargestellt wurden, der Hauptsache nach aus Aepfelsäure, mehr oder weniger verunreinigt von der sie häufig begleitenden Weinsäure und Citronsäure, wie bereits von einigen derselben nachgewiesen ist, so von der aus dem blühenden Kraut von *Euphorbia cyparissias* gefundenen sogenannten Euphorbiasäure, von welcher Dessaignes fand, dass sie mit Citronsäure gemengte Aepfelsäure ist, ferner von der sogenannten Solansäure u. a. m. Gmelin vermuthet, dass auch die Feldahornsäure, von Scherer aus *Acer campestre* abgeschieden, die Stocklacksäure, von John aus dem Stocklack, von Esenbeck und Marquardt aus einem falschen Schellack erhalten, die Tanacetsäure von Peschier, die Achilleasäure von Zanon, die Manihotsäure von Henry und Boutron-Charlard u. a. m. sich bei genauer Untersuchung als unreine Aepfelsäure erweisen möchten.

Die Aepfelsäure tritt wie die nahe verwandte Asparaginsäure in zwei Varietäten auf; es giebt eine optisch wirksame und eine optisch unwirksame Aepfelsäure. Die letztere Varietät, welche sich weiter unten beschrieben findet, ist bislang nur aus der optisch unwirksamen Asparaginsäure dargestellt. Die aus anderen Verbindungen künstlich gewonnene und die in der Natur vorkommende Aepfelsäure ist immer optisch wirksam. Auf diese beziehen sich auch die nächstfolgenden Angaben.

Die optisch wirksame normale Aepfelsäure ist eine starke Säure, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die im Wasserbade zur starken Syrupconsistenz eingedampfte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten nach kurzer Zeit zu einer körnig krystallinischen Masse. Lässt man die wenig weit eingedampfte Flüssigkeit an einem warmen Orte zum langsamen Verdunsten stehen, so erhält man die Säure in farblosen, glänzenden, büschel- oder kugelförmig vereinigten, vier- oder sechsseitigen Nadeln. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, zerfliessen an feuchter Luft, schmelzen bei 100° C. (Pasteur), und verlieren, bis 120° C. erhitzt, nichts an Gewicht. Beim stärkeren Erhitzen bis 140° C. erfolgt Zersetzung. Die wässrige Lösung der Aepfelsäure dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links; diese Ablenkung wird durch Erwärmen oder durch Zusatz von Borsäure stärker; andere Mineralsäuren oder organische Säuren vermindern das Drehungsvermögen und bewirken selbst eine Drehung nach rechts.

Zur Darstellung der Aepfelsäure dient als sehr ergiebiges Material gewöhnlich der saure Saft der unreifen Vogelbeeren. Dieselben enthalten am meisten davon, wenn sie hellroth gefärbt sind (im Monat August). Beim weiteren Reifen vermindert sich der Gehalt an Aepfelsäure wieder, und in den reifen Früchten ist sie fast ganz verschwunden.

Von den zahlreichen Vorschriften zur Abscheidung und Reindarstellung der Aepfelsäure aus dem Vogelbeersaft und dem Safte anderer

saurer Früchte ist folgende von Liebig[1]) gegebene Vorschrift besonders zu empfehlen und wohl die zweckmässigste:

Der ausgepresste Saft der unreifen Vogelbeeren wird in einem kupfernen Kessel mit nur so viel Kalkmilch versetzt, dass die Flüssigkeit noch eine schwach saure Reaction behält. Bei vollständiger Neutralisation würde hernach mit dem Kalksalz aller dann schwer davon zu trennender Farbstoff ausgefällt werden, und das Salz dunkelbraun gefärbt sein. Die schwach saure Flüssigkeit wird nun mehrere Stunden hindurch in stetem Sieden erhalten, wobei die Augen stark reizende aromatische Dämpfe (Vogelbeeröl, vergl. S. 378) entweichen. Während des Siedens fällt fast weisser neutraler äpfelsaurer Kalk als sandiges Pulver nieder, welches man beständig mit einem kupfernen Löffel herausnimmt. Wenn bei weiterem Sieden zuletzt sich nichts mehr davon absetzt, lässt man erkalten, wobei noch eine kleine Menge des Kalksalzes niederfällt.

Der so erhaltene neutrale äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und dann in erwärmte verdünnte Salpetersäure, welche 1 Theil Säure auf 10 Theile Wasser enthält, eingetragen, so lange dieselbe noch davon aufnimmt. Hierbei bildet sich in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslicher saurer äpfelsaurer Kalk, welcher beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in fast farblosen Krystallen anschiesst, die nöthigenfalls durch Umkrystallisiren vollkommen rein und farblos erhalten werden.

Zur Abscheidung der Aepfelsäure bindet man sie zunächst an Bleioxyd durch Fällen der verdünnten nicht zu heissen Lösung des sauren Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd. Das anfangs voluminöse flockige, später krystallinisch werdende, in kaltem Wasser äusserst wenig lösliche Bleisalz hat die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Wasser zu einer durchscheinenden fadenziehenden pflasterähnlichen Masse zu schmelzen, und darf daher nicht aus zu heisser Lösung gefällt werden. Nachdem es mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen ist, wird es in Wasser vertheilt, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zuerst in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte verdünnte Lösung der Aepfelsäure verdampft man anfangs über freiem Feuer, hernach im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups, welcher hernach beim längeren Kochen in einem verschlossenen Gefässe krystallinisch erstarrt.

Ein anderes sehr ergiebiges Material zur Gewinnung der Aepfelsäure, welches man zudem jederzeit haben kann, sind die Tabacksblätter. Sie liefern nach Goubil[2]) etwa 3 bis 4 Procent Aepfelsäure. — Auch der Saft des Hauslauchs ist reich an äpfelsaurem Kalk.

Theoretisch interessant sind die künstlichen Bildungsweisen der Aepfel-

---

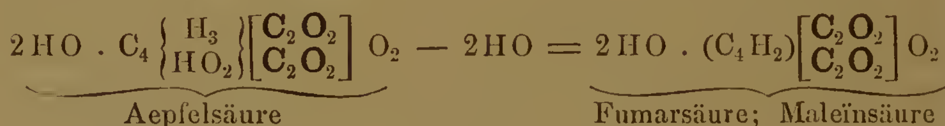
[1]) Annalen der Chemie Bd. 38, S. 259.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 17, S. 503 Auch in Annalen der Chemie Bd. 60, S. 265.

säure aus Bernsteinsäure und aus Asparagin oder Asparaginsäure, welche schon oben S. 423, 431 und 438 besprochen wurden, ferner aus Weinsäure (s. d.) durch Behandlung mit Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser, wobei zugleich Bernsteinsäure entsteht (Dessaigues).

Die optisch unwirksame Aepfelsäure [1]) entsteht aus der optisch unwirksamen Asparaginsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure. Sie unterscheidet sich von der normalen Aepfelsäure zunächst dadurch, dass sie die Polarisationsebene des Lichtes nicht im Geringsten dreht. Sie ist in Wasser leicht, aber weniger leicht löslich als jene, ihre syrupdicke Lösung wird in der Ruhe zu einer weissen, aus krystallinischen Warzen bestehenden festen Masse, welche an feuchter Luft nicht zerfliesst, überhaupt an Gewicht nur wenig zunimmt. Während die optisch wirksame Aepfelsäure schon bei 100° C. schmilzt und bei 140° C. anfängt sich zu zersetzen, schmilzt die unwirksame Aepfelsäure erst bei 133°C. und erleidet bei 150°C. Zersetzung. Weitere Verschiedenheiten zeigen sich bei den Salzen dieser beiden Varietäten.

Verwandlungen der Aepfelsäure. Es ist bereits erwähnt, dass die Aepfelsäure bei 140° C. zersetzt wird. Diese Zersetzung besteht darin, dass die zwei Atome Sauerstoff der Atomgruppe $C_4H_4O_2$ mit zwei Atomen Wasserstoff Wasser bilden, welches aus der Verbindung austritt, worauf der restirende zweiatomige Kohlenwasserstoff: C_4H_2, ohne weitere Veränderung der Substanz nun die Stelle jener sauerstoffhaltigen Atomgruppe einnimmt:



$$\underbrace{2HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Aepfelsäure}} - 2HO = \underbrace{2HO \cdot (C_4H_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Fumarsäure; Maleïnsäure}}$$

Es ist in hohem Grade beachtenswerth, dass hierbei zwei isomere zweibasische Säuren entstehen, die Fumarsäure und Maleïnsäure, von denen man je nach der Temperatur, welcher man die Aepfelsäure aussetzt, bald die eine bald die andere vorzugsweise erhält, und welche sich zudem auch leicht in einander verwandeln lassen. Diese beiden Säuren unterscheiden sich wesentlich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Fumarsäure ist wenig löslich und bedarf etwa die 200fache Menge Wasser zur Lösung, die Maleïnsäure löst sich dagegen sehr leicht, fast in der ihrem Gewicht gleichen Menge Wasser. Ueber die Ursachen dieser auffallenden Isomerie wissen wir zur Zeit nichts.

Die über das Verhalten der Aepfelsäure beim Erhitzen gemachten Beobachtungen [2]) sind folgende: Beim Erhitzen auf 140° bis 150° C.

---

[1]) Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 34, S. 46; im Auszuge in den Annalen der Chemie Bd. 82, S. 330.

[2]) Liebig, Annalen der Chemie Bd. 10, S. 180. — Pelouze daselbst Bd. 11, S. 263.

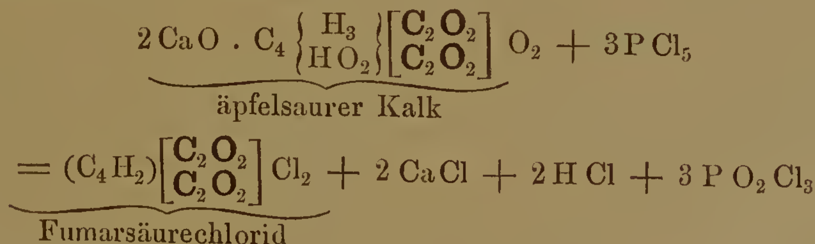
verwandelt sich die geschmolzene Aepfelsäure unter Ausgabe von Wasser zunächst in einen durch weisse Krystallblättchen von Fumarsäure getrübt erscheinenden Brei, worin die Menge der Fumarsäure rasch zunimmt; zuletzt erstarrt das Ganze zu einer trockenen krystallinischen Masse, welche grösstentheils aus Fumarsäure besteht, und woraus die noch unzersetzt gebliebene Aepfelsäure durch Wasser leicht sich ausziehen lässt. Wird aber die Aepfelsäure rasch auf 170⁰ bis 180⁰ C. erhitzt, so zerfällt sie in Maleïnsäure und Fumarsäure, von denen die erstere mit dem Wasser in die Vorlage übergeht und daselbst hernach krystallisirt. Auch von der Fumarsäure geht ein Theil mit in die Vorlage über, der grössere Theil bleibt in der Retorte als Krystallmasse zurück. Bei jener Temperatur bilden sich beide Säuren ungefähr zu gleichen Mengen. — Wenn man dagegen die Aepfelsäure rasch auf 200⁰ C. erhitzt und bei dieser Temperatur erhält, so entsteht Maleïnsäure in vorwiegender Menge. — Beim raschen und starken Erhitzen treten neben jenen Producten noch weitere secundäre Zersetzungsproducte: Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, brenzliche Oele, auf, unter Abscheidung von Kohle. Beim stärkeren Erhitzen an der Luft verbrennt sie mit dem Geruch nach verbranntem Zucker.

Mit überschüssigem Kalihydrat vorsichtig erhitzt, erzeugt die Aepfelsäure unter Wasserstoffgasentwickelung essigsaures und oxalsaures Kali.

Durch Brom wird die an Kali gebundene Säure zersetzt unter Bildung von Bromoform.

Durch Salpetersäure wird sie leicht und vollständig in Oxalsäure verwandelt. — Saures chromsaures Kali oxydirt sie zu Malonsäure, s. d. S. 393.

Fünffach Chlorphosphor[1]) verwandelt die Aepfelsäure (beim Erhitzen ihres Kalksalzes mit der vierfachen Menge Chlorphosphor) nicht in Chlorbernsteinsäurechlorid, sondern in Fumarsäurechlorid, welches mit Phosphoroxychlorid überdestillirt:



$$\underbrace{2\,CaO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{äpfelsaurer Kalk}} + 3\,PCl_5$$

$$= \underbrace{(C_4H_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2}_{\text{Fumarsäurechlorid}} + 2\,CaCl + 2\,HCl + 3\,PO_2Cl_3$$

Wahrscheinlich entsteht primär wirklich Chlorbernsteinsäurechlorid, welches bei der Temperatur, wo es gebildet wird, vermuthlich noch geringere Beständigkeit hat, als die Aepfelsäure, und dieser analog sofort weiter in Fumarsäurechlorid und Salzsäure zerfällt.

Jodwasserstoffsäure in sehr concentrirter wässriger Lösung mit Aepfelsäure auf 130⁰C. erhitzt, reducirt dieselbe unter Ausscheidung

---

[1]) Perkin und Duppa, Annalen der Chemie Bd. 112, S. 26 ff.

von Jod vollständig zu Bernsteinsäure (Schmitt[1]); die gleiche Umwandlung bewirkt zweifach Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser.

Durch Gährung besonders nach Zusatz von Hefe oder faulendem Käse wird die an Basen gebundene Aepfelsäure ebenfalls leicht zu Bernsteinsäure (vergl. S. 399) reducirt (Dessaignes; Liebig).

Aepfelsaure Salze. Die Aepfelsäure ist wie die Bernsteinsäure eine zweibasische und ziemlich starke Säure, doch wird sie durch die kohlensauren Verbindungen von Baryt, Strontian und Kalk selbst beim Kochen nicht vollständig neutralisirt. Die meisten Salze derselben sind in Wasser löslich; die schwer löslichen lösen sich leicht in Salpetersäure und Salzsäure. In Alkohol ist von den verschiedenen äpfelsauren Salzen nur das äpfelsaure Eisenoxyd löslich.

Von den verwandten Säuren: Oxalsäure, Weinsäure und Citronsäure, unterscheidet sich die Aepfelsäure dadurch, dass sie beim Neutralisiren mit Kalkwasser auch in der Wärme nicht gefällt, selbst nicht getrübt wird. Sie bildet wie die Weinsäure mit Ammoniak ein krystallisirendes saures Salz. — Eine Kupferoxydammoniaklösung nimmt beim Neutralisiren mit Aepfelsäure eine schön pistaziengrüne Farbe an.

Die Salze der Aepfelsäure verlieren beim Erhitzen Wasser und gehen meist in fumarsaure Salze über. Sie sind von Braconnot und Liebig, am ausführlichsten von Hagen[2]), zum Theil auch von Pasteur[3]) untersucht.

Aepfelsaures Kali. Die neutrale Verbindung ist nicht krystallisirbar, zerfliesslich; das saure Salz bildet luftbeständige Krystalle.

Die entsprechenden Natronsalze verhalten sich den Kalisalzen ganz ähnlich. Das neutrale und saure Lithionsalz sind beide nicht krystallinisch, sie bilden syrupartige, an der Luft nicht erhärtende Massen (Gmelin).

Aepfelsaures Ammoniak. Die neutrale Verbindung ist äusserst leicht in Wasser löslich, nicht krystallisirbar.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_8$ wird leicht erhalten, wenn man die Säurelösung in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, dann mit der anderen Hälfte vermischt und zur Krystallisation eindampft. Das Salz schiesst in grossen wasserhellen geraden rhombischen Säulen an. Die Krystalle sind gewöhnlich holoëdrisch. Bei dem Salz, dessen Säure aus dem Asparagin dargestellt ist, kommen nach Pasteur auch hemiëdrische Formen vor. Die Krystalle erfordern 3,11 Theile Wasser von 16°C. zur Lösung, nach Liebig 8 Theile kaltes Wasser. In kochendem Wasser lösen sie sich reichlich. Die Lösung lenkt das polarisirte Licht nach links. — Das saure Ammoniaksalz der optisch unwirksamen Aepfelsäure bildet zweierlei Krystalle.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 114, S. 107. — [2]) Annalen der Che e Bd. 38 S. 261 ff. — [3]) Annales de Chim et de Phys. [3.] Bd. 34, S. 48 ff.

Diejenigen Krystalle, welche sich beim Verdunsten der Lösung zuerst abscheiden, haben dieselbe Zusammensetzung, Form und Spaltbarkeit wie das Salz der activen Säure, nur fehlen ihnen die hemiëdrischen Flächen. Beim freiwilligen weiteren Verdunsten der von diesen Krystallen abgegossenen Mutterlauge scheiden sich grosse harte durchsichtige Krystalle mit 2 At. Krystallwasser ab von ganz anderer Form als jene. Sie gehören dem klinorhombischen System an, und zeigen keine Hemiëdrie (Pasteur). Eine Mischung gleicher Gewichtstheile dieses letzteren Salzes und des sauren Ammoniaksalzes der activen Säure setzt beim Verdunsten der gemeinschaftlichen Lösung zuerst die Krystalle des Salzes der activen Säure ab; hierauf liefert die abgegossene Mutterlauge die letzt beschriebenen wasserhaltigen Krystalle des Salzes der unwirksamen Säure. Die hiervon getrennte neue Mutterlauge setzt nun weiter abermals das Salz der activen und später wieder das der inactiven Säure ab, welches letztere dann bis zum letzten Tropfen krystallisirt.

Beim Erhitzen verhalten sich die wasserfreien sauren Salze jener beiden Varietäten der Aepfelsäure gleich. Sie liefern bei 160⁰ bis 200⁰C. den S. 430 besprochenen indifferenten Körper: $C_8H_3NO_4$, welcher durch Kochen mit Salzsäure in Asparaginsäure übergeht.

Aepfelsaurer Baryt, neutraler: $2BaO \cdot C_8H_4O_8 + 2HO$, setzt sich aus der mit Barytwasser gesättigten Aepfelsäurelösung beim Eindampfen in sehr gelinder Wärme in krystallinischen Schuppen ab. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, verliert das eine Atom Wasser schon bei 30⁰C., das andere erst bei 100⁰C. Dies wasserfreie Salz scheidet sich direct auch beim Erhitzen und Abdampfen der kochend mit kohlensaurem Baryt gesättigten Aepfelsäurelösung als schweres Krystallmehl ab, welches nun in kaltem Wasser fast unlöslich ist, leicht aber von Mineralsäuren gelöst wird.

Lässt man dagegen die in der Kälte mit kohlensaurem Baryt gesättigte Säurelösung im luftleeren Raume verdunsten, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches Salz mit 4 At. Wasser in durchsichtigen Krystallblättchen. — Das saure Barytsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich.

Das neutrale Strontiansalz: $2SrO \cdot C_8H_4O_8 + 3HO$, scheidet sich beim Abdampfen der durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Aepfelsäure erhaltenen Lösung in warzenförmigen Massen ab. Es verliert bei 100⁰C. nur 1 At. Wasser. — Das saure Salz fällt beim Vermischen der Lösung des neutralen Salzes mit Aepfelsäure krystallinisch nieder. Es ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser löslich.

Aepfelsaurer Kalk, neutraler: $2CaO \cdot C_8H_4O_8$. Dieses wasserfreie Salz wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Aepfelsäure mit Kalkwasser oder mit kohlensaurem Kalk sättigt und darauf zum Sieden erhitzt. Es schlägt sich dann aus der nicht gar zu sehr verdünnten Lösung als körniges, zwischen den Zähnen knirschendes, in kaltem und warmem Wasser fast unlösliches Pulver nieder. Es setzt sich aus

einer Auflösung von saurem äpfelsaurem Kalk ab, wenn man dieselbe mehrere Stunden lang im Sieden erhält.

Ein Salz mit 5 At. Krystallwasser erhält man nach Hagen, wenn man die Lösung des sauren Salzes mit einem kohlensauren Alkali neutralisirt und dann bei gelinder Wärme verdampft. Dasselbe scheidet sich in harten, stark glänzenden Krystallen aus, welche sich bei 100°C. unter Verlust von 1 At. Wasser in eine porcellanartige Masse verwandeln. Erst bei 150°C. gehen die übrigen 4 Wasseratome fort.

Ausserdem sind noch Salze mit 2 und 4 At. Krystallwasser dargestellt, von denen letzteres sich beim Verdampfen der mit Kalkwasser genau neutralisirten Aepfelsäurelösung im Vacuum als dünne glänzende Krystallblättchen abscheidet. Es ist im Wasser leicht löslich, verliert bei 180°C. alles Wasser.

Das neutrale Kalksalz der optisch unwirksamen Aepfelsäure verhält sich jenem durchaus gleich.

Beim Aufbewahren im feuchten Zustande, besonders aber nach Zusatz eines Ferments bei Gegenwart von Wasser, erfährt der äpfelsaure Kalk, wie schon früher angegeben, eine Zersetzung und Umwandlung in Bernsteinsäure. Gleichzeitig bilden sich auch andere flüchtige Säuren, Essigsäure und Buttersäure, in bald grösserer bald geringerer Menge.

Saurer äpfelsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_8 + 6HO$. Es ist ein in grossen rhombischen Octaëdern sehr schön krystallisirendes, in kaltem Wasser (50 Thln.) wenig, in heissem Wasser viel leichter lösliches Salz von angenehm saurem Geschmack. Während die aus einer wässerigen Lösung sich absetzenden Krystalle nur holoëdrische Flächen zeigen, so hat das aus Salpetersäure krystallisirende Salz vier einem unregelmässigen Tetraëder angehörende hemiëdrische Flächen, welche bei einer gewissen Concentration die gewöhnlichen holoëdrischen Krystallflächen fast ganz verdrängen. Bei dem sauren Kalksalze der unwirksamen Aepfelsäure treten keine hemiëdrische Flächen auf.

Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 100°C. unter Wasserverlust in eine zähe fadenziehende Masse, welche die letzten Antheile des Krystallwassers hartnäckig zurückhält. Beim stärkeren Erhitzen auf 180°C. geht alles Wasser fort, wahrscheinlich zugleich unter Bildung von fumarsaurem Salz.

Man gewinnt das saure Salz sehr leicht aus der neutralen Verbindung durch Eintragen in erwärmte verdünnte Salpetersäure, wie schon S. 445 angegeben, so lange noch davon aufgenommen wird, worauf es beim Erkalten auskrystallisirt. Dieses Salz kommt im Pflanzenreich vor, z. B. in den Blättern der Esche, welche 5 Procent davon enthalten sollen (Garot[1]), ferner in den Stengeln von *Geranium zonale*, in den Beeren

---

[1]) Journ. de Pharm. [3.] Bd. 24, S. 308; auch im Pharmaceutischen Centralblatt 1853, S. 831.

von *Rhus glabrum* oder *copallinum*. Man erhält es daraus durch Ausziehen mit heissem Wasser, und Abdampfen zur Krystallisation nach voraufgegangener Behandlung mit Thierkohle.

Aepfelsaure Magnesia, neutrale: $2MgO.C_8H_4O_8 + 10HO$. Wird die durch Kochen von verdünnter Aepfelsäurelösung mit Magnesia erhaltene neutrale Flüssigkeit bis zur Krystallhaut abgedampft, so setzt sich das Salz mit 10 At. Wasser krystallinisch ab, von denen 8 At. bei 100°C. fortgehen. Es erfordert 28 Theile kaltes Wasser zur Lösung.

Wird zu der concentrirten Lösung dieses Salzes Alkohol hinzugefügt, so scheidet sich die wasserfreie Verbindung in dicken weissen Flocken aus, welche beim Erwärmen zu einer fadenziehenden Masse schmelzen.

Saure äpfelsaure Magnesia: $\left.\begin{matrix}MgO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_8 + 3HO$. Die Lösung des neutralen Salzes wird mit eben soviel Aepfelsäure, als es selbst enthält, vermischt und dann eingedampft. Es krystallisirt in schönen flachen Säulen, verliert bei 100°C. 2 At. Wasser. In höherer Temperatur schmilzt es.

Aepfelsaure Thonerde bleibt beim Verdampfen der neutralen, aber Lackmus schwach röthenden Lösung als leicht lösliche gummiartige Masse zurück. Die Lösung wird nicht durch Ammoniak gefällt. — Das Yttererdesalz fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von neutralem äpfelsauren Alkali und einer Yttererdeverbindung als weisser Niederschlag mit 2 At. Krystallwasser nieder. Es bedarf 74 Theile Wasser zur Lösung.

Aepfelsaures Eisenoxyd. Das neutrale wie das saure Salz trocknet zu einer braunen gummiartigen Masse ein, ist in Wasser und auch in Alkohol mit rothbrauner Farbe löslich. In der wässrigen Lösung erzeugt Kalilauge keine Fällung.

Aepfelsaures Manganoxydul. Das neutrale Salz bleibt beim Eindampfen der durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Manganoxydul erhaltenen Lösung als gummiartige Masse zurück. — Das saure Salz scheidet sich beim Vermischen der Lösung der neutralen Verbindung mit Aepfelsäure als weissliches, in 41 Theilen kalten Wassers lösliches Pulver ab; es wird durch Umkrystallisiren in durchsichtigen rosenrothen Krystallen erhalten.

Aepfelsaures Zinkoxyd, neutrales: $2ZnO.C_8H_4O_8 + 6HO$. Digerirt man eine Auflösung von Aepfelsäure bei einer 30°C. nicht überschreitenden Temperatur mit kohlensaurem Zinkoxyd, und überlässt die Flüssigkeit eine Zeitlang sich selbst, so setzen sich bald kleine glänzende Krystalle ab von obiger Zusammensetzung, welche bei 100°C. undurchsichtig werden und alles Wasser verlieren.

Ein anderes neutrales Salz von gleichem Wassergehalt, welches aber bei 100°C. ein (zwei?) Atom Wasser zurückhält, bildet sich beim Sättigen der Aepfelsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd in der Wärme. Beim Erkalten fällt zuerst ein basisches Salz nieder, worauf beim weiteren Ab-

dampfen der davon getrennten Mutterlauge jene neutrale Verbindung auskrystallisirt. Diese Krystalle unterscheiden sich auch in ihrer Form wesentlich von denen des erst beschriebenen neutralen Salzes. Beide sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Saures äpfelsaures Zinkoxyd: $\left.\begin{matrix} ZnO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_8 + 3HO$, erhält man durch Auflösen des neutralen Salzes in viel überschüssiger freier Aepfelsäure. Die sich ausscheidenden Krystalle sind Quadratoetaëder. Es ist in kaltem Wasser (23 Thln.) leichter löslich als die neutrale Verbindung, beim Erhitzen verwandelt es sich unter Verlust von Wasser in eine gummöse Masse.

Basisches Zinksalz: $3(2ZnO . C_8H_4O_8) + 2(ZnO . HO) + 3HO$. Wird Aepfelsäure längere Zeit mit überschüssigem kohlensaurem Zinkoxyd gekocht, so gesteht die heiss filtrirte Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte, welche, in Wasser vertheilt, sich nach anhaltendem Kochen in ein sandiges Pulver verwandelt. Dasselbe hat bei 100°C. getrocknet obige Zusammensetzung. Bei stärkerem Erhitzen auf 200°C. verwandelt es sich unter Wasserverlust in fumarsaures Salz.

Aepfelsaures Bleioxyd, neutrales: $2PbO . C_8H_4O_8 + 6HO$. Es fällt beim Vermischen von wässriger Aepfelsäure mit essigsaurem Bleioxyd oder von einem neutralen äpfelsauren Salz mit salpetersaurem Bleioxyd als weisser, anfangs voluminöser flockiger Niederschlag zu Boden, welcher nach einiger Zeit, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, krystallinisch wird. Bei der optisch unwirksamen Säure, welche sich eben so verhält, erfolgt der Uebergang des amorphen Bleisalzes in die krystallinische Modification etwas langsamer. Die Krystalle sind farblose, Lackmus röthende, zu Büschel vereinigte seideglänzende Nadeln, oder vierseitige schief abgestumpfte Säulen, oder silberglänzende talkartige Blättchen. Sie schmelzen unter Verlust des Krystallwassers bei 100°C. Sie lösen sich leicht in Salpetersäure, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, nur wenig leichter als in diesem in heisser wässriger Essigsäure und Aepfelsäure, woraus die Verbindung beim Erkalten unverändert wieder auskrystallisirt. — Das Bleisalz der optisch unwirksamen Säure scheidet sich beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung amorph ab, und wird erst allmälig krystallinisch.

Beim Erhitzen mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser schmilzt das Bleisalz zu einer durchscheinenden fadenziehenden Masse, welche sich dann schwieriger löst, beim Erkalten spröde und harzartig wird. — Beim Erhitzen auf 220°C. geht es unter Wasserverlust in fumarsaures Salz über.

Basisch äpfelsaures Bleioxyd: $2PbO . C_8H_4O_8 + 2PbO$, fällt beim Vermischen einer mit Ammoniak versetzten Lösung von äpfelsaurem Alkali mit essigsaurem Bleioxyd wasserfrei amorph nieder. Es wird nicht wie die neutrale Verbindung mit der Zeit krystallinisch, noch schmilzt es unter siedendem Wasser (Pasteur).

Aepfelsaures Kupferoxyd, neutrales: $2CuO . C_4H_8O + 2HO$. Man gewinnt es nach Luck[1]) durch Digeriren der wässrigen Säure mit fein zertheiltem Kupferoxyd, Abdampfen der klar filtrirten Lösung und Behandlung des gummiartigen Salzrückstandes mit Alkohol, welcher daraus die freie Säure auszieht, und jenes Kupfersalz als amorphe dunkelgrüne Masse zurücklässt. Dasselbe löst sich in Wasser leicht mit spahngrüner Farbe auf.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix}CuO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_8 + 2HO$. Fein zertheiltes, aus Kupfervitriollösung durch Fällen mit Kalilauge erhaltenes Kupferoxyd wird von wässriger Aepfelsäure in der Kälte mit blauer Farbe aufgelöst. Wird diese Lösung bei einer Temperatur von 30° bis 40°C. abgedampft, so scheidet sich das saure Salz in prächtigen smalteblauen Krystallen ab. Es verliert bei 100°C. sein Krystallwasser.

Basisches Salz: $2CuO . C_8H_4O_8 + CuO . HO + nHO$. Die Verbindung mit 4 Atomen Krystallwasser bildet sich beim Kochen von kohlensaurem Kupferoxyd mit überschüssiger Aepfelsäure als grünes in der wässrigen Säure unlösliches Pulver (Liebig). — Eine Verbindung mit 6 At. Wasser entsteht, wenn man kohlensaures Kupferoxyd in der Kälte mit überschüssiger Aepfelsäure digerirt, und die Lösung im Vacuum oder unter 40°C. eindampft. Es setzt sich dann in dunkelgrünen Krystallen ab, welche beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure blau werden (Liebig). Wird jene wässrige Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt ein blaugrünes Salz mit 5 At. Krystallwasser nieder.

Aepfelsaures Quecksilberoxydul fällt beim Vermischen der Aepfelsäure oder von äpfelsaurem Alkali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als dicker weisser Niederschlag zu Boden.

Aepfelsaures Quecksilberoxyd hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Quecksilberoxyd in erwärmter Aepfelsäure als gummiartige Masse, welche durch Wasser unter Abscheidung von unlöslichem basischem Salz zerlegt wird (Braconnot).

Aepfelsaures Silberoxyd: $2AgO . C_8H_4O_8$ fällt beim Vermischen der äpfelsauren Alkalisalze mit salpetersaurem Silberoxyd als schneeweisses körniges Krystallpulver nieder, welches am Lichte bald geschwärzt wird. Es ist in kochendem Wasser löslich; doch krystallisirt beim Erkalten nichts aus. Wird Aepfelsäure mit Silberoxyd gekocht, so scheidet sich Silber aus und die Aepfelsäure wird zersetzt.

Aepfelsaures Antimonoxyd ist für sich noch nicht dargestellt, aber ein äpfelsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd, wahrscheinlich dem Brechweinstein analog zusammengesetzt, erhält man nach Pasteur durch Kochen einer Lösung des sauren Ammoniaksalzes mit Antimonoxyd. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung setzt sich dasselbe in grossen Krystallen ab mit sehr entwickelten hemiëdrischen Flächen.

---

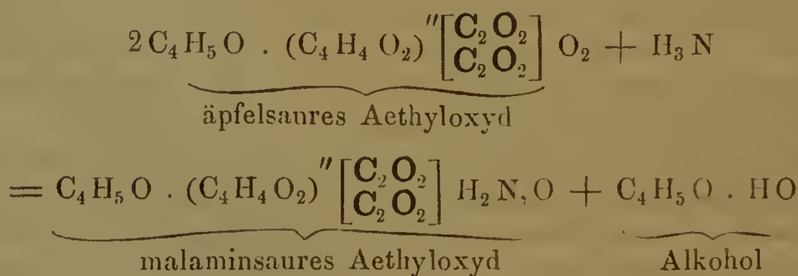
[1]) Annalen der Chemie Bd. 54, S. 117.

Ein entsprechendes Kalisalz gewinnt man auf gleiche Weise aus dem sauren äpfelsauren Kali.

Aepfelsaures Aethyloxyd: $2 C_4 H_5 O \cdot C_8 H_4 O_8$. Man erhält diese mit Wasser leicht mischbare Aetherart nach Demondesir[1]) durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung der Aepfelsäure in Alkohol. Man darf diese salzsaure Lösung hernach nicht erhitzen, weil nach Hagen die Aepfelsäure dadurch in Fumarsäure übergeht. Die saure Flüssigkeit wird kalt mit wässrigem kohlensaurem Natron gesättigt, und darauf mit Aether geschüttelt. Die hernach abgehobene ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den Aepfelsäureäther; man gewinnt ihn durch nochmaliges Auflösen in Aether und Verdunstung desselben rein, als farblose schwach ätherartig riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit. Derselbe ist optisch wirksam, gerade wie die optisch wirksame Aepfelsäure, aus welcher er bereitet ist.

Aus der mit Ammoniakgas gesättigten alkoholischen Lösung des Aepfelsäureäthers setzt sich nach längerem Stehen, oft erst nach Wochen, Malamid in warzenförmig gruppirten Krystallen ab. Durch Auflösen in Wasser und Verdampfen der Lösung im Vacuum krystallisirt dasselbe in geraden rectangulären Prismen. Das Malamid: $\left.\begin{matrix}(C_8 H_4 O_6)'' \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$, ist das Diamid der Aepfelsäure, und mit dem Asparagin nicht identisch, sondern nur isomer. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird es voraussichtlich leicht in Aepfelsäure und Ammoniak zerfallen.

Anders als in der alkoholischen Lösung verhält sich der Aepfelsäureäther zum Ammoniak, wenn man ihn unmittelbar mit Ammoniakgas sättigt. Es bildet sich dann nach 12 bis 24 Stunden eine strahlig krystallinische Masse von malaminsaurem Aethyloxyd, welches man durch Abwaschen mit Aether leicht rein erhält (Pasteur). Wenn, wie vorauszusehen ist, diese noch nicht analysirte Verbindung nach der Formel: $C_4 H_5 O \cdot (C_4 H_4 O_2)'' \begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix} H_2 N, O$ zusammengesetzt ist, so findet ihre Entstehung durch folgende Gleichung einen einfachen Ausdruck:



$$\underbrace{2 C_4 H_5 O \cdot (C_4 H_4 O_2)'' \begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix} O_2}_{\text{äpfelsaures Aethyloxyd}} + H_3 N$$

$$= \underbrace{C_4 H_5 O \cdot (C_4 H_4 O_2)'' \begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix} H_2 N, O}_{\text{malaminsaures Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4 H_5 O \cdot HO}_{\text{Alkohol}}$$

Bei obiger Darstellung des Aepfelsäureäthers bildet sich nach De-

[1]) Compt. rend. de l'Acad. Bd. 33, S. 227.

mondesir zugleich auch noch Aetheräpfelsäure: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_8$, deren Kalksalz in Alkohol löslich ist.

Dem äpfelsauren Aethyloxyd und der Aetheräpfelsäure entsprechen und werden auf gleiche Weise mittelst Holzgeist dargestellt das äpfelsaure Methyloxyd und die Methyloxydäpfelsäure.

Aepfelsaures Amyloxyd ist noch nicht bekannt, dagegen sind die Amyloxydäpfelsäure nebst einigen Salzen beschrieben (Breunlin[1]).

Werden Amylalkohol und feste Aepfelsäure zu äquivalenten Mengen bei 120°C. längere Zeit digerirt, so löst sich die Aepfelsäure allmälig auf und der Geruch nach Fuselöl verschwindet. Die in der Wärme syrupartige dickliche Flüssigkeit gesteht zu einer weissen krystallinischen Masse. Diese rohe Amyloxydäpfelsäure löst sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht auf. Beim Erhitzen zerlegt sie sich unter Ausgabe von Amylalkohol. Von den Salzen sind folgende untersucht:

Amyloxydäpfelsaures Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O \\ H_4 N O \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_8$, durch doppelte Zersetzung aus dem Kalksalz mit kohlensaurem Ammoniak erhalten, krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in langen demantglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln.

Das Kali- und Natronsalz krystallisiren weder aus wässriger noch alkoholischer Lösung.

Amyloxydäpfelsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O \\ Ba O \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_8$. Wird die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die abfiltrirte verdünnte Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt das Salz als voluminöser weisser Niederschlag zu Boden. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wird es hart und spröde, bei 100°C. schmilzt es zu einer harzartigen Masse zusammen.

Amyloxydäpfelsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O \\ Ca O \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_8 + HO$. Die nach der Neutralisation der verdünnten wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk erhaltene, heiss filtrirte Salzlösung gesteht beim Erkalten zu einer weissen blättrigen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren wird es vollends gereinigt. Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verliert es sein Krystallwasser und wird fettglänzend. Bei 100°C. schmilzt es zu einem dicken Syrup.

Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich, unter heissem Wasser schmilzt es wie das äpfelsaure Bleioxyd.

---

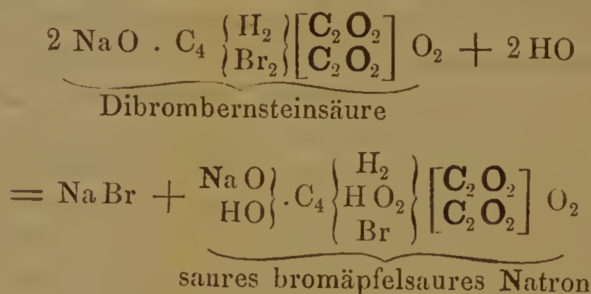
[1] Annalen der Chemie Bd. 91, S. 323.

Monobromäpfelsäure.

Zusammensetzung: $C_8H_5BrO_{10} = 2\,HO\,.\,C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ Br \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$.

Sie ist im freien Zustande noch nicht dargestellt, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt [1]).

Wie schon S. 425 besprochen, erfährt das neutrale dibrombernsteinsaure Natron beim Kochen der wässrigen Lösung eine Zersetzung in Bromnatrium und saures bromäpfelsaures Natron:

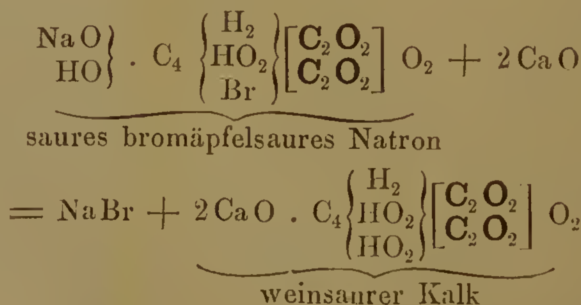


$$\underbrace{2\,NaO\,.\,C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Dibrombernsteinsäure}} + 2\,HO$$

$$= NaBr + \underbrace{\left.\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right\}.\,C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ Br \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{saures bromäpfelsaures Natron}}$$

Die durch fortgesetztes Kochen eingeengte Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem Brei von feinen Krystallen des sauren bromäpfelsauren Natrons. Sie müssen durch Auspressen, Waschen mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Beim Umkrystallisiren scheidet es sich aus heiss gesättigter Lösung während des Erkaltens nicht wieder in feinen Nadeln, sondern in warzenförmig gruppirten kleinen Schuppen, bei langsamer Verdunstung in grossen, strahlig gruppirten Nadeln ab. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich.

Das saure bromäpfelsaure Natron erfährt beim Kochen mit stets überschüssigem Kalkwasser eine weitere Zersetzung in Bromnatrium und sich ausscheidenden weinsauren Kalk:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right\}.\,C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ Br \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{saures bromäpfelsaures Natron}} + 2\,CaO$$

$$= NaBr + \underbrace{2\,CaO\,.\,C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{weinsaurer Kalk}}$$

Wenn man versucht, aus dem sauren Salze durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron die neutrale Verbindung darzustellen, so erhält

---

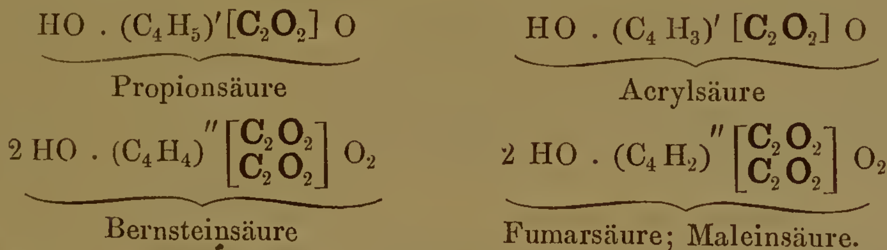
[1]) Kekulé, Annalen der Chemie, Supl. zu Bd. 117—120 (1861) S. 360 ff.

man statt deren monobrommaleinsaures Natron, welches sich davon durch den Mindergehalt der Elemente von 2 At. Wasser unterscheidet. Hieraus erklärt sich zugleich, wie es kommt, dass durch Behandlung des sauren bromäpfelsauren Natrons mit Natriumamalgam nicht Aepfelsäure, sondern Bernsteinsäure resultirt (Kekulé).

Monobromäpfelsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_8H_3BrO_8$. Wird die wässrige Lösung des sauren Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, so fällt das neutrale Bleisalz als weisses amorphes, in siedendem Wasser nur wenig lösliches Pulver nieder. Es kann aus siedender Lösung von essigsaurem Bleioxyd, worin es löslich ist, umkrystallisirt werden. Bei einer anderen Darstellung erhielt Kekulé einmal ein krystallinisches Bleisalz mit 2 At. Krystallwasser, welche es bei 170°C. verlor.

Fumarsäure und Maleinsäure.

An die Aepfelsäure reihen sich im natürlichen Zusammenhange noch die beiden schon mehrfach erwähnten Säuren: die Fumarsäure und die isomere Maleinsäure, welche zwar nicht wie die Aepfelsäure, von der sie sich durch den Mindergehalt der Elemente von 2 At. Wasser unterscheiden, eigentliche Abkömmlinge der Bernsteinsäure sind, aber zu ihr in sehr naher Beziehung stehen. Sie verhalten sich zur Bernsteinsäure bezüglich der Zusammensetzung ähnlich, wie die Acrylsäure zur Propionsäure, sie haben nämlich im Radical 2 At. Wasserstoff weniger als die Bernsteinsäure:



Ueber die Ursachen der merkwürdigen Isomerie dieser beiden Säuren, welche sich so leicht die eine in die andere verwandeln lassen, ist zur Zeit nichts bekannt, und ist es im Augenblick kaum möglich, eine nur einigermaassen wahrscheinliche Vermuthung auszusprechen. Einen ganz gleichen Fall von Isomerie bieten die später zu beschreibenden, von der Citronsäure derivirenden Itaconsäure und Citraconsäure dar. Kennen wir auch die Ursachen der Isomerie dieser beiden Säurepaare nicht, so darf man doch als gewiss annehmen, dass dieselben ganz anderer Art sind, als bei der optisch wirksamen und der unwirksamen Aepfelsäure oder bei der Weinsäure und Antiweinsäure. Die Verschiedenheiten sind zu gross, um sie bloss physikalischen Ursachen zuschreiben zu dürfen. Ganz besonders unterscheiden sie sich durch ihre Schmelzbarkeit und Löslichkeit.

Die Fumarsäure schmilzt sehr schwierig und verflüchtigt sich bei einer 200° C. übersteigenden Temperatur; die Maleinsäure schmilzt schon bei 130° C. und kommt bei 160° C. ins Sieden. Die Fumarsäure löst sich schwer in Wasser, sie bedarf davon 200 Theile zur Lösung; die Maleinsäure löst sich darin sehr leicht und fast in jedem Verhältniss. Sie unterscheiden sich ausserdem noch in anderen Punkten. Die Fumarsäure schmeckt rein sauer, die Maleinsäure schmeckt ebenfalls sauer, verursacht aber dabei einen unangenehmen, Ekel erregenden Nachgeschmack. Gesättigte Fumarsäurelösung fällt Barytwasser nicht; erst nach und nach scheidet sich ein krystallinischer Absatz ab, welcher in überschüssiger Säure, wie in überschüssigem Barytwasser äusserst schwer löslich ist; Maleinsäure erzeugt in Barytwasser sofort einen weissen Niederschlag, welcher sich nach einigen Minuten in glänzende Krystallblättchen verwandelt, und in überschüssiger Säure wie im Uebermaass von Barytwasser löslich ist. Fumarsaures Bleioxyd, aus mässig concentrirten Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und wässriger Fumarsäure kalt gefällt, ist ein weisser voluminöser, nach und nach zusammensinternder Niederschlag. Nach dem Vermischen verdünnter, siedend heisser Lösungen krystallisirt ein Theil des Salzes in glänzenden Blättchen. In verdünnter Maleinsäurelösung erzeugt essigsaures Bleioxyd eine weisse Fällung, welche sich nach einigen Minuten in glimmerartige Blättchen umwandelt. Bei concentrirten Lösungen und bei Uebermaass von essigsaurem Bleioxyd gesteht der Niederschlag zu einer kleisterähnlichen Masse (Rieckher, Büchner).

Die Fumarsäure und Maleinsäure sind optisch unwirksam; sie sind polymer mit der dreibasischen Aconitsäure: $3\,HO\,.\,(C_6\,H_3)'''\,[\mathbf{C}_6\mathbf{O}_6]\,O_3$, mit welcher die Maleinsäure früher für identisch gehalten wurde.

Was ihre gemeinschaftliche Bildung beim Erhitzen der Aepfelsäure betrifft, so ist schwer zu entscheiden, welche von ihnen, und ob überhaupt eine von beiden primär erzeugt wird. Wenn man in Betracht zieht, dass die Aepfelsäure beim anhaltenden Erhitzen auf 120° bis 150° C. unter Verlust von Wasser allmälig in Fumarsäure übergeht, und dass bei dieser Temperatur keine Maleinsäure gebildet wird, dass aber bei höherer Temperatur über 170° C. neben Fumarsäure auch Maleinsäure entsteht, so will es scheinen, als ob die Maleinsäure secundäres Zersetzungsproduct sei und erst aus der Fumarsäure durch stärkeres Erhitzen gebildet werde. Damit steht aber die Wahrnehmung nicht im Einklange, dass die Fumarsäure, wenn man sie für sich erhitzt, nicht geradeauf in Maleinsäure verwandelt wird, dass vielmehr nur ein kleiner Theil in Wasser und wasserfreie Maleinsäure übergeht, der grösste Theil aber unter Verkohlung zerstört wird. Endlich scheint wiederum die Erfahrung, dass Maleinsäure, anhaltend auf 130° bis 140° C. erhitzt, allmälig sich in Fumarsäure umwandelt, die Annahme zu unterstützen, dass die Maleinsäure das eigentliche primäre Zersetzungsproduct der Aepfelsäure sei, und bei 140° C. secundär in Fumarsäure übergehe. Jedenfalls ist diese Frage,

wie überhaupt die Frage nach der Ursache der Isomerie jener beiden Säuren zur Zeit als eine offene zu betrachten.

Fumarsäure.

Ist früher auch Paramaleinsäure genannt. Sie wurde zuerst 1818 von Braconnot als Zersetzungsproduct der Aepfelsäure beim Erhitzen erkannt. Sie kommt im Pflanzenreich, wie es scheint, ziemlich verbreitet vor, in *Fumaria officinalis* (Winkler), im isländischen Moos (Pfaff), in *Glaucium luteum* (Probst), im Kraut von *Corydalis bulbosa* (Wicke), in Pilzen (Dessaignes). — Demarçay wies 1834 zuerst nach, dass die aus Fumaria dargestellte Fumarsäure, und Schödler (1836), dass die aus dem isländischen Moos gewonnene Säure, früher als Flechtensäure oder Lichensäure unterschieden, mit der aus Aepfelsäure erhaltenen Paramaleinsäure identisch seien. Seitdem ist der Verbindung der Name Fumarsäure geblieben. Sie ist später genauer von Rieckher[1]) untersucht.

Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_8H_2O_6 = 2\,HO\,.\,(C_4H_2)''\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2$.

Die Fumarsäure krystallisirt aus heisser, concentrirter wässriger Lösung beim Erkalten in breiten, zusammengehäuften dünnen Säulen mit bald rhomboëdrischer, bald sechsseitiger Basis. Sehr häufig setzt sie sich in kleinen Blättchen ab, an denen sich die Krystallform schwierig erkennen lässt. Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt sauer, löst sich wenig in kaltem (200 Thln.), leichter in heissem Wasser. Von Alkohol und besonders von Aether wird sie in reichlicherer Menge gelöst; ebenso von starker Salpetersäure (von 1,40 specif. Gewicht), welche sie selbst beim Kochen nicht zersetzt. Sie schmilzt schwierig, und verträgt eine Temperatur von 200°C., ohne sich zu zersetzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verdampft sie ohne Rückstand.

Die Darstellung der Fumarsäure aus *Fumaria officinalis*, worin sie an Kalk gebunden vorkommt, geschieht nach Delffs[2]) am besten auf folgende Weise: Das frische blühende Kraut wird unter Zusatz von Wasser zerstossen und ausgepresst, die trübe, grün gefärbte Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und nach Entfernung des Eiweiss und Chlorophyll enthaltenden Gerinnsels ein paar Stunden der Ruhe überlassen, wobei ein gelblicher Bodensatz sich abscheidet, von welchem man die Flüssigkeit theils klar abgiesst, theils durch Filtration trennt. Dieselbe wird nun in geräumigen Gefässen mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Das gefällte fumarsaure Bleioxyd ist gelblich grün gefärbt und anfangs ziemlich voluminös, sinkt aber später zusammen. Es wird dann auf ein Filter gebracht

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 49, S. 31 ff. — [2]) Annalen der Physik Bd. 80, S. 435.

und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nur noch wenig gefärbt durchläuft. Es wird hernach auf Fliesspapier ausgebreitet, an der Luft getrocknet, und hierauf in einer geräumigen Schale mit gewöhnlicher starker Salpetersäure in kleinen Antheilen übergossen, bis das mit dem Spatel durchgearbeitete Gemenge in einen dicken hell strohgelben Brei verwandelt ist. Hierbei erhitzt sich das Gemenge und schwillt in dem Maasse auf, dass es das doppelte Volumen einnimmt von dem, welches es nach dem Erkalten behält.

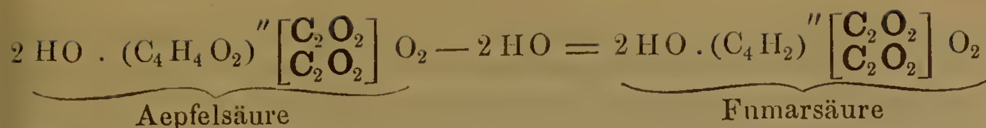
Dieses Gemenge von Fumarsäure und salpetersaurem Bleioxyd wird nach 24 Stunden mit so viel Wasser angerührt, als nöthig ist, um die überschüssige Salpetersäure damit abzufiltriren, hernach noch einige Male mit Wasser ausgewaschen, und darauf mit kochendem Alkohol von gewöhnlicher Stärke ausgezogen, welcher daraus die freie Fumarsäure aufnimmt. Diese alkoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak übergossen. Da dieses mit der Fumarsäure auch noch kleine Mengen von Bleioxyd und etwas Kupferoxyd (von dem Kupfergehalt des käuflichen Bleizuckers herrührend) auszieht, so hat man letztere nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks noch durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Mit diesen Schwefelmetallen schlagen sich zugleich auch die färbenden Materien grösstentheils nieder, so dass sich aus dem Filtrat bei freiwilliger Verdunstung das saure fumarsaure Ammoniak gewöhnlich in ziemlich farblosen Krystallen absetzt. Die Reinigung geschieht bei stärkerer Färbung durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren; bei schwächerer Färbung genügt es, die heisse wässrige Lösung mit Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu versetzen, um nach dem Erkalten farblose Krystalle von Fumarsäure zu erhalten. Die vollständige Abscheidung der Säure erfordert Zeit von mehreren Tagen.

Auf ähnliche Weise kann man bei der Gewinnung der Fumarsäure aus dem isländischen Moos verfahren, nur muss man zum Ausziehen desselben das Wasser mit etwas kohlensaurem Alkali oder Aetzkalk versetzen[1]).

Die künstliche Darstellung der Fumarsäure aus Aepfelsäure geschieht sehr einfach auf die Weise, dass man die krystallisirte Aepfelsäure in einer Retorte längere Zeit auf einer Temperatur von 140° bis höchstens 150° C. erhält. Sie wird dabei anfangs flüssig; alsbald bilden sich in dieser flüssigen Masse Krystallblättchen von Fumarsäure, deren Menge rasch zunimmt, während nur Wasser ohne Bildung eines anderen Products in der Vorlage übergeht, und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse (Pelouze[2]). Durch Behandlung mit kaltem Wasser läst sich daraus noch unverändert gebliebene Aepfelsäure leicht ausziehen. Das ungelöst Zurückbleibende ist reine Fumarsäure.

---

1) Schoedler, Annalen der Chemie Bd. 17, S. 148.
2) Annalen der Chemie Bd. 11, S. 263.



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4O_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Aepfelsäure}} - 2\,HO = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Fumarsäure}}$$

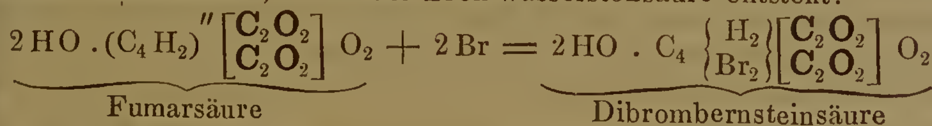
Die gleiche Zersetzung erleiden die äpfelsauren Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Basis haben, leicht und vollständig beim Erhitzen auf 250° bis 300° C. (Hagen).

Wie S. 447 erwähnt, geht die Aepfelsäure durch Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor in Fumarsäurechlorid über, welches mit Wasser wiederum Fumarsäure liefert.

Endlich lässt sich auch die Maleinsäure dadurch in Fumarsäure umwandeln, dass man sie in einem langhalsigen Kolben oder einer hermetisch verschlossenen Röhre wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, und bei dieser Temperatur einige Zeit erhält, oder noch besser auf die Weise, dass man sie in einer langen Glasröhre (um das Zurückfliessen der oben condensirten Dämpfe zu bewirken) zum Sieden erhitzt.

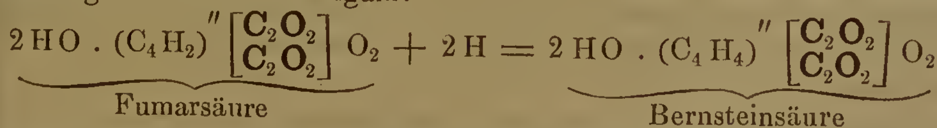
Verwandlungen der Fumarsäure. Beim Erhitzen schmilzt sie nur sehr schwierig, und zerfällt hernach partiell in Wasser und Maleinsäureanhydrid; der grösste Theil erfährt eine weiter gehende Zersetzung unter Verkohlung. — Mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht kann sie gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden; auch durch Kochen mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali, mit Platinchlorid oder mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Wasser wird sie nicht verändert. — Mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt sie sich beim Erwärmen unter Ausgabe von schwefliger Säure.

Von grösstem theoretischem Interesse ist das kürzlich von Kekulé[1]) beobachtete Verhalten der Fumarsäure gegen Brom und Wasserstoff im status nascens. Wird ein Gemenge von Fumarsäure, Wasser und Brom einige Minuten lang im Wasserbade erhitzt, so vereinigt sich das Brom direct mit der Fumarsäure und verwandelt sie leicht und vollständig in Dibrombernsteinsäure, ohne dass Bromwasserstoffsäure entsteht:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Fumarsäure}} + 2\,Br = \underbrace{2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Dibrombernsteinsäure}}$$

In gleicher Weise nimmt sie direct zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich damit in Bernsteinsäure, wenn man sie mit concentrirter Lösung von Jodwasserstoffsäure erhitzt, oder noch leichter durch Behandlung mit Natriumamalgam:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Fumarsäure}} + 2\,H = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

Wird Fumarsäure mit wässeriger Bromwasserstoffsäure mehrere Tage lang auf 120° C. erhitzt, so erfolgt langsam auch eine directe Vereinigung

---

[1]) Annalen der Chemie, Suppl. 1 (1861) S. 131.

beider Verbindungen, wahrscheinlich zu Monobrombernsteinsäure (Kekulé). — Auch durch Gährung verwandelt sich die Fumarsäure unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in Bernsteinsäure.

Fumarsaure Salze. Sie sind besonders von Rieckher[1]) untersucht. Als zweibasische Säure bildet die Fumarsäure neutrale und saure Salze, welche mit den Salzen der verwandten Maleinsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure manche Uebereinstimmung zeigen, in vielen anderen Punkten sich aber wieder davon unterscheiden. Die wesentlichsten Verschiedenheiten der fumarsauren und maleinsauren Salze sind schon S. 458 hervorgehoben. Von der Bernsteinsäure unterscheidet sich die Fumarsäure durch die Schwerlöslichkeit ihres Manganoxydulsalzes, von der Aepfelsäure dadurch, dass ihr Bleisalz beim Erhitzen unter Wasser nicht zu einer harzigen Masse schmilzt. Alle ihre Salze, welche theils in Wasser löslich, theils unlöslich sind, und welche sämmtlich nicht von starkem Alkohol aufgelöst werden, sondern auf Zusatz von stärkeren Säuren Fumarsäure aus, welche sich gerade durch ihre Schwerlöslichkeit am sichersten von den genannten anderen Säuren unterscheiden und trennen lässt.

Fumarsaures Kali, neutrales: $2KO\,.\,C_8H_2O_6 + 4HO$, wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, ist in Wasser sehr löslich, setzt sich bei starker Concentration der Lösung in kleinen, glänzenden, gestreiften Prismen ab, verliert bei 100° C. leicht sein Wasser. Wird die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol versetzt, so erhält man eine schwere wässerige Flüssigkeit ausgeschieden, welche nach 12 bis 24 Stunden sich in ein krystallinisches Pulver umwandelt.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8H_2O_6$. Setzt man der mit kohlensaurem Kali bereiteten neutralen Lösung der Fumarsäure noch die gleiche Menge Fumarsäure zu, und dampft die Flüssigkeit ein, so erhält man sehr regelmässige Krystalle des sauren Salzes, welches in kaltem Wasser weniger leicht löslich ist, als die neutrale Verbindung. Es scheidet sich auch aus der concentrirten wässrigen Lösung des neutralen Salzes auf Zusatz von Essigsäure aus.

Fumarsaures Natron, neutrales: $2NaO\,.\,C_8H_2O_6 + 6HO$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung, je nach der Concentration in Nadeln oder regelmässigen Säulen. Man kann es daraus auch durch Alkohol abscheiden, wobei es als körnig krystallinisches Pulver mit 2 At. Krystallwasser niederfällt. — Ein saures Natronsalz scheint nicht zu existiren.

Fumarsaures Ammoniak. Das neutrale Salz ist nicht bekannt. Die durch Sättigen der Säure mit Ammoniak erhaltene neutrale Lösung verliert leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, wird sauer

[1]) Annalen der Chemie Bd. 38, S. 31 ff.

und setzt zuletzt das saure Salz: $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_2O_6$, in grossen regelmässigen Krystallen ab, welche beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure und Aetzkalk besonders schön ausfallen.

Fumarsaurer Baryt: $2 BaO . C_8H_2O_6$. Mässig concentrirte warme Lösungen von Fumarsäure und essigsaurem Baryt scheiden beim Vermischen selbst nach mehreren Stunden kein festes Salz ab. Reibt man aber mit einem Glasstab die Wände des Gefässes, so setzt sich an den geriebenen Stellen fast augenblicklich fumarsaurer Baryt als krystallinisch körniger Niederschlag ab, dessen Menge beim Kochen noch zunimmt. Kochende sehr concentrirte Lösungen von essigsaurem Baryt und Fumarsäure lassen beim Vermischen sofort das Barytsalz als Krystallpulver fallen. Es ist in Wasser, verdünnten Säuren und in Fumarsäure selbst schwer löslich.

Fumarsaurer Strontian: $2 SrO . C_8H_2O_6 + 6 HO$, verhält sich dem Barytsalz ganz gleich, nur scheidet er sich aus der Fumarsäurelösung auf Zusatz von essigsaurem Strontian leichter aus als jenes.

Fumarsaurer Kalk: $2 CaO . C_8H_2O_6 + 6 HO$, findet sich in der *Fumaria officinalis*; setzt sich nach Vermischung von wässriger Fumarsäure mit essigsaurem Kalk beim Abdampfen an der Luft in kleinen harten, stark glänzenden Krystallen ab; ist in Wasser schwer löslich.

Fumarsaure Magnesia: $2 MgO . C_8H_2O_6 + 8 HO$. Wird Fumarsäure mit wässriger essigsaurer Magnesia zur Syrupconsistenz eingedampft, dann im Wasserbade noch so lange erhitzt, bis alle freie Essigsäure ausgetrieben ist, und der Salzrückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt die fumarsaure Magnesia als weisses Pulver mit 8 At. Wasser zurück. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, verliert bei 100°C. 4 At., bei 200°C. alles Krystallwasser.

Fumarsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . C_8H_2O_6$. Dieses basische unlösliche Salz scheidet sich beim Vermischen von säurefreiem Eisenchlorid mit fumarsaurem Kali als voluminöser zimmtbrauner Niederschlag ab, der sich schwer auswaschen lässt, dem bernsteinsauren Eisenoxyd sehr ähnlich. Das aus heisser Lösung gefällte Salz hat dieselbe Zusammensetzung.

Fumarsaures Manganoxydul: $2 MnO . C_8H_2O_6 + 6 HO$. Versetzt man die wässrige Lösung von essigsaurem Manganoxydul mit Fumarsäure und erwärmt, so scheidet sich das Salz als schwerlösliches gelblich weisses Pulver aus. Verdünnte Säuren lösen und zersetzen es leicht. Es giebt bei 100°C. sein Krystallwasser aus.

Fumarsaures Zinkoxyd: $2 ZnO . C_8H_2O_6 + 3 HO$. Man erhält es am besten durch Auflösen von Fumarsäure in heisser wässriger Lösung von essigsaurem Zinkoxyd. Es scheidet sich dann beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit an einem warmen Orte in regelmässigen, vierseitigen Prismen aus, welche an der Luft nicht verwittern, das Krystallwasser aber bei 100°C. verlieren. Auf trocknem Wege darge-

stelltes Zinkoxyd wird von wässriger Fumarsäure nur äusserst langsam aufgenommen.

Fumarsaures Kobaltoxydul: $2\,CoO \,.\, C_8H_2O_6 + 6\,HO$. Die beim Vermischen von essigsaurem Kobaltoxydul mit Fumarsäure erhaltene rothe Salzlösung giebt beim Abdampfen keine Krystalle, wird aber in concentrirter Lösung durch Alkohol gefällt. Das mit Alkohol ausgewaschene Salz bildet nach dem Trocknen ein rosenrothes Pulver, welches sich leicht in Wasser löst. Es verliert bei 100°C. 4 At., bei 200°C. alles Krystallwasser.

Fumarsaures Nickeloxydul: $2\,NiO \,.\, C_8H_2O_6 + 8\,HO$, verhält sich dem Kobaltsalz ganz ähnlich, ist nach dem Trocknen ein hell mattgrünes Pulver, in Wasser leicht löslich. Es verliert bei 100°C. 6 At., bei 200°C. auch die beiden anderen Atome Krystallwasser.

Fumarsaures Bleioxyd, neutrales: $2\,PbO \,.\, C_8H_2O_6 + 4\,HO$, fällt beim Vermischen von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit Fumarsäure als weisser, schwerlöslicher Niederschlag leicht zu Boden. Aus heissen sehr verdünnten Lösungen krystallisirt es in feinen flimmernden Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; auch von verdünnter Salpetersäure wird es gelöst. Es verliert sein Krystallwasser vollständig bei 100°C. — Durch Ammoniak wird es in ein basisches Salz: $2\,PbO \,.\, C_8H_2O_6 + 4\,PbO$ verwandelt, welches auch beim Vermischen von Fumarsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederfällt.

Fumarsaures Kupferoxyd: $2\,CuO \,.\, C_8H_2O_6 + 6\,HO$. Versetzt man die wässrige Lösnng von neutralem essigsaurem Kupferoxyd mit Fumarsäure und erwärmt, bis diese sich gelöst hat, so scheidet sich nach einigen Minuten das gebildete Kupfersalz als bläulich grünes krystallinisches Pulver ab. Es ist in kochender wässriger Fumarsäure kaum, im Wasser wenig löslich, leicht löslich aber in verdünnter Schwefelsäure unter bald darauf erfolgender Abscheidung von Fumarsäure. Es verliert bei 100°C. 4 At. Wasser, die beiden anderen Atome bei 200°C.

Das fumarsaure Kupferoxyd löst sich beim Erwärmen mit wässrigem Ammoniak zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Vermischen mit Alkohol fumarsaures Kupferoxyd-Ammoniak in zarten blauen seideglänzenden Nadeln absetzt.

Fumarsaures Quecksilberoxydul: $2\,Hg_2O \,.\, C_8H_2O_6$, fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Fumarsäure oder fumarsaurem Alkali als schwerer weisser krystallinischer Niederschlag zu Boden.

Fumarsaures Silberoxyd: $2\,AgO \,.\, C_8H_2O_6$, wird aus der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch wässrige Fumarsäure oder fumarsaures Alkali als weisser Niederschlag gefällt, welcher auch beim längeren Stehen nicht krystallinisch wird, wodurch sich dieses Salz vom maleinsauren Silberoxyd unterscheidet. Es ist in Wasser so unlöslich, dass bei Anwendung von überschüssiger Fumarsäure die vom Niederschlag

abfiltrirte Lösung durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, und dass die wässrige Fumarsäure bei 200000facher, fumarsaures Alkali bei noch grösserer Verdünnung in Silberlösung einen Niedersehlag hervorbringt (Pelouze).

Fumarsaures Aethyloxyd: $2 C_4 H_5 O . C_8 H_2 O_6$, ist ein schweres im Wasser untersinkendes, darin etwas auflösliches Oel von angenehmem Obstgerueh. Man erhält es dureh Destillation einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholisehen Lösung von Fumarsäure oder Aepfelsäure, welehe letztere dabei in Fumarsäure übergeht. Das zuletzt bei ziemlieh hoher Temperatur übergehende Destillat wird besonders aufgefangen; es besteht vorzugsweise aus Fumarsäureäther, welcher dureh Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcaleium und Rectifieiren zu reinigen ist. — Heisse Kalilauge zerlegt ihn in Alkohol und fumarsaures Kali, wässriges Ammoniak erzeugt damit Fumaramid.

Fumarsäurechlorid.

Zusammensetzung: $(C_4 H_2)'' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] Cl_2$. Das S. 447 besprochene Produet der Destillation einer Mischung von 1 Thl. äpfelsaurem Kalk und 4 Thln. Fünffaeh-Chlorphosphor besteht aus Phosphoroxychlorid und Fumarsäurechlorid. Es ist Perkin und Duppa nicht gelungen, durch fraetionirte Destillation diese letztere Verbindung ganz rein zu gewinnen, wenigstens gab dieselbe bei der Reetification stets Salzsäure aus. Sie besehreiben dieselbe als leieht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche in Wasser ölartig untersinkt und sich damit in Fumarsäure und Salzsäure zerlegt. Sie wirkt aueh auf Alkohol heftig ein unter Bildung einer ätherartigen Substanz, wohl Fumarsäureäther.

Maleinsäure.

Zusammensetzung: $2 HO . C_8 H_2 O_6 = 2 HO . (C_4 H_2)'' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O_2$. Die Maleinsäure unterscheidet sich von der isomeren Fumarsäure wesentlieh dureh ihre grosse Lösliehkeit in Wasser, wovon sie bei gewöhnlicher Temperatur das gleiehe Gewieht zur Lösung bedarf. Sie krystallisirt daraus beim Verdunsten in farblosen klaren Blättern, oder sehiefen rhombischen Säulen, dureh Octaëderflächen abgestumpft. Sie sehmeckt und reagirt sauer, und hat einen widerlichen metallischen kratzenden Nachgeschmack. Auch Alkohol und Aether lösen sie leieht. Sie schmilzt bei ohngefähr 130° C., und kommt bei 160° C. ins Sieden, ohne jedoch unverändert überzudestilliren [1]).

---

[1]) Pelouze, Annalen der Chemie, Bd. 11, S. 263. — Büchner, daselbst Bd. 49, S. 57.

Die Maleinsäure ist noch nicht im Pflanzenreiche aufgefunden. Ihre Darstellung aus Aepfelsäure geschieht am besten auf die Weise, dass man dieselbe in einer geräumigen, damit nur zum vierten Theile gefüllten Retorte einer raschen Destillation unterwirft. Zuerst geht Wasser über, hernach erscheinen stark sauer riechende Dämpfe, welche in der gut abgekühlten Vorlage sich mit dem überdestillirten Wasser zu einer sehr sauer schmeckenden, schwach brenzlich riechenden, wasserhellen Flüssigkeit verdichten, woraus die Maleinsäure beim Verdampfen im Wasserbade rein auskrystallisirt. Das Erhitzen der Aepfelsäure wird so lange fortgesetzt, bis die siedende Säure dicker, zäher und trüb zu werden beginnt. Dieser Rückstand besteht dann grösstentheils aus Fumarsäure. Je schneller die Destillation von Statten geht, zumal bei Anwendung einer sehr geräumigen Retorte, desto grösser ist die Ausbeute von Maleinsäure.

Verwandlungen der Maleinsäure. Erhält man die Maleinsäure längere Zeit im Schmelzen, so verwandelt sie sich in einen festen krystallinischen Brei von Fumarsäure. Einer raschen Destillation unterworfen, zerlegt sie sich in Wasser und Maleinsäureanhydrid.

Gegen Brom und gegen Wasserstoff im status nascens, durch Natriumamalgam entbunden, verhält sich die Maleinsäure eben so wie die Fumarsäure. Durch letztere wird sie mit Leichtigkeit in Bernsteinsäure, durch Brom in Dibrombernsteinsäure umgewandelt. Neben der Dibrombernsteinsäure wird, wenn man die Maleinsäure mit Wasser und Brom wenige Minuten auf 100° C. erhitzt, noch eine andere in Wasser löslichere Säure gebildet, deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist, während gleichzeitig bedeutende Mengen von Bromwasserstoff entstehen, wovon die Fumarsäure bei gleicher Behandlung mit Brom kaum Spuren erzeugt (Kekulé[1]).

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Maleinsäure gegen Jodwasserstoffsäure. Beim längeren Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird sie zwar auch in Bernsteinsäure übergeführt, aber dann geht immer die Bildung von Fumarsäure vorauf. Nach Kekulé wird die Maleinsäure bei einmaligem Erhitzen mit sehr concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure bis zum Sieden vollständig in Fumarsäure umgewandelt, bei verdünnterer Jodwasserstoffsäure ist längeres Kochen nöthig. Ebenso wirkt Bromwasserstoffsäure. Die Maleinsäure löst sich in starker destillirter Bromwasserstoffsäure auf, und nachdem man die Lösung einmal bis zum Sieden gebracht hat, krystallisirt hernach Fumarsäure aus (Kekulé).

Wasserfreie Maleinsäure (Maleinsäureanhydrid): $C_8H_2O_6 = (C_4H_2)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$. Wenn man bei rascher Destillation der Maleinsäure, wobei zuerst Wasser übergeht, dieses entfernt, und das spätere

[1]) Annalen der Chemie Suppl. I. (1861) S. 134.

Destillat gesondert auffängt, letzteres auf gleiche Weise nochmals rectificirt, und dies so oft wiederholt, bis kein Wasser mehr auftritt und das Product ohne Hinterlassung von Fumarsäure sich vollständig verflüchtigt, so besteht dasselbe aus wasserfreier Maleinsäure. Sie ist eine feste weisse, bei 57°C. schmelzende, bei 176°C. siedende Substanz; über ihren Siedepunkt erhitzt, färbt sie sich braun und wird unter Ausgabe brennbarer Gase und unter Verkohlung zerstört (Pelouze, Büchner).

Maleinsaure Salze[1]). Sie sind denen der Fumarsäure im Allgemeinen ähnlich und wie diese in Alkohol unlöslich. Die wesentlichsten Verschiedenheiten sind schon S. 458 hervorgehoben. Ausserdem besteht noch eine Verschiedenheit darin, dass die Maleinsäure leicht neutrale Salze mit zwei verschiedenen Basen bildet, welche mit der Fumarsäure, wie es scheint, nur schwierig hervorzubringen sind.

Maleinsaures Kali, neutrales: $2KO \cdot C_8H_2O_6$. Die durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali erhaltene, zur Syrupconsistenz eingedampfte Salzlösung scheidet beim Kochen einige wenige, strahlenförmig zusammenhängende Krystalle von wachsartiger Beschaffenheit ab. Alkohol fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung leicht die ganze Menge des Salzes in Form eines weissen krystallinischen, zusammenballenden Pulvers.

Saures maleinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot C_8H_2O_6 + HO$. Wird die neutrale Salzlösung mit ebenso viel freier Maleinsäure versetzt, als darin schon enthalten ist, so erhält man beim Erkalten der bei gelinder Wärme ziemlich eingeengten Flüssigkeit kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle des sauren Salzes. Es ist leicht in Wasser löslich, reagirt stark sauer, hält sein Krystallwasser bei 100°C. noch zurück.

Maleinsaures Natron, neutrales: $2NaO \cdot C_8H_2O_6 + HO$, die möglichst concentrirte wässrige Lösung erstarrt nach und nach zu einer dünnen trüben Gallerte von kleinen, schwierig zu trocknenden Krystallnadeln. Es wird am besten aus der concentrirten wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt, worauf man die zusammengeballte klebrige Masse so oft mit Alkohol behandelt, bis eine Probe davon, auf Fliesspapier getrocknet, sich leicht pulvern läst. Es ist dann weiss, von körnig krystallinischer Beschaffenheit, nicht hygroscopisch, behält bei 100°C. noch die Hälfte seines Krystallwassers zurück.

Saures maleinsaures Natron: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot C_8H_2O_6 + 6HO$, wird wie das saure Kalisalz dargestellt, krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lösung in ziemlich deutlich ausgebildeten rhombischen Säulen. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht löslich, und fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des neutralen

[1]) Büchner a. a. O.

Salzes und freier Maleinsäure als körnig krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° C.

Maleinsaures Kali-Natron: $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} . C_8 H_2 O_6 + 2 HO$, erhält man durch Neutralisation des sauren Natronsalzes mit kohlensaurem Kali und Eindampfen zur Syrupconsistenz, worauf es beim Erkalten in kleinen Krystallen anschiesst, die in der schwach gallertartigen Mutterlauge vertheilt sind. Vollständig und am besten wird es aus der concentrirten wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt; man erhält es dann als krystallinisches weisses Pulver, welches an der Luft leicht zerfliesst.

Maleinsaures Ammoniak. Wird die mit Ammoniak übersättigte wässrige Lösung der Maleinsäure unter einer Glocke neben Aetzkalk der langsamen Verdunstung überlassen, so bleibt neutrales maleinsaures Ammoniak als krystallinische Gallerte zurück. Es ist in Alkohol unlöslich, und kann durch denselben als weisses krystallinisches Pulver gefällt werden, ist aber ausserordentlich zerfliesslich.

Saures maleinsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_2 O_6$, wie das saure Kalisalz dargestellt, krystallisirt beim Abdampfen bei gelinder Wärme in tafelförmigen Blättchen. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt sauer.

Maleinsaurer Baryt, neutraler: $2 BaO . C_8 H_2 O_6 + 4 HO$, setzt sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von Maleinsäure und überschüssigem essigsaurem Baryt als weisser krystallinisch körniger Niederschlag ab. Auch kann man es durch Kochen einer verdünnten Maleinsäurelösung mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen der heiss filtrirten Lösung erhalten. Das Salz verliert bei 100° C. die Hälfte seines Wassers, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leicht löslich, es löst sich auch in freier Maleinsäure, und verbindet sich damit zu saurem maleinsaurem Baryt: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_2 O_6$, welcher sich nach dem Abdampfen aus ziemlich concentrirter Lösung in kleinen undeutlichen Krystallen absetzt.

Maleinsaurer Strontian, neutraler: $2 SrO . C_8 H_2 O_6 + 10 HO$, wird wie das Barytsalz dargestellt, setzt sich aus der sehr concentrirten Lösung in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln ab, welche bei 100° C. 8 At. Krystallwasser verlieren.

Saurer maleinsaurer Strontian: $\left.\begin{matrix}SrO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_2 O_6 + 8 HO$, krystallisirt leicht in wasserhellen, durchsichtigen Nadeln, reagirt stark sauer, verliert bei 100° C. alles Krystallwasser.

Maleinsaurer Kalk, neutraler: $2 CaO . C_8 H_2 O_6 + 2 HO$, ist leicht löslich in Wasser, scheidet sich beim Eindampfen in gelinder

Wärme als dünne Salzkruste ab, die aus kleinen Krystallnadeln besteht, hält bei 100°C. sein Krystallwasser zurück.

Saurer maleinsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_6 + 5HO$, scheidet sich aus der ziemlich concentrirten Lösung in langen Krystallen ab, welche aus Aggregaten kleinerer Prismen bestehen. Er ist leicht löslich in Wasser, reagirt sauer, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Maleinsaure Magnesia, neutrale: $2MgO . C_8H_2O_6 + 8HO$, ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich, und daraus durch Eindampfen nicht krystallisirt zu erhalten. Beim Vermischen der sehr concentrirten Lösung mit absolutem Alkohol scheidet sich das Salz als klebrige zusammenbackende Masse ab, welche sich durch wiederholtes Uebergiessen mit absolutem Alkohol in ein weisses krystallinisches Pulver verwandelt. Es ist, wenn einmal getrocknet, nicht zerfliesslich. Es giebt bei 100° C. 6 At. Wasser aus.

Saure maleinsaure Magnesia: $\left.\begin{matrix}MgO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_6 + 7HO$, scheidet sich nach dem Eindampfen und Erkalten der wässrigen Lösung in schönen regelmässigen Krystallen ab, schmeckt dem Bittersalze ähnlich, giebt bei 100°C. sein Krystallwasser aus.

Maleinsaures Eisenoxyd. In essigsaurem Eisenoxyd erzeugt weder Maleinsäure uoch maleinsaures Alkali eine Fällung. Andererseits löst sich frisch gefälltes Eisenoxydhydrat auch nicht in wässriger Maleinsäure auf.

Maleinsaures Zinkoxyd: $2ZnO . C_8H_2O_6 + 4HO$. Durch Kochen von Maleinsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhält man ein lösliches Salz, welches beim gelinden Abdampfeu in dem Maasse, als Wasser verdunstet, als gallertartige weisse leichte Flocken von krystallinischer Beschaffenheit sich absetzt, die beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit vollkommen krystallinisch werden. Beim Kochen der Flüssigkeit vereinigen sie sich zu dünnen Salzkrusten, welche zu Boden sinken. Es ist in Wasser leicht löslich, verliert sein Krystallwasser nicht bei 100°C.

Maleinsaures Nickeloxydul: $2NiO . C_8H_2O_6 + 2HO$. Kohlensaures Nickeloxydul löst sich in kochender wässriger Maleinsäure zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit von schwach saurer Reaction, welche beim Eindampfen schleimig wird, und zuletzt kleine, sich zu apfelgrünen Salzkrusten vereinigende Krystalle absetzt. Es behält bei 100°C. sein Krystallwasser.

Maleinsaures Bleioxyd: $2PbO . C_8H_2O_6 + 6HO$, fällt beim Vermischen nicht zu concentrirter Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Maleinsäure käseartig nieder; der Niederschlag verwandelt sich beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit in glänzende, glimmerartige Blättchen. Beim Vermischen sehr concentrirter Lösungen erhält man das Salz als

durchscheinende gallertartige Masse, die nach und nach ebenfalls krystallinisch wird.

Maleinsaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_8H_2O_6 + 2\,HO$. Man erhält es durch Mischen concentrirter Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Maleinsäure, und Verdunstung bei gelinder Wärme. Unter Verflüchtigung der Essigsäure scheidet sich das maleinsaure Kupfer aus, und wird hernach durch Waschen mit Wasser von adhärirendem leicht löslichem essigsaurem Kupferoxyd, wie von freier Maleinsäure befreit. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in starkem Ammoniak, behält bei 100°C. sein Krystallwasser zurück. Aus der tief dunkel lasurblauen Lösung des maleinsauren Kupferoxyds in starker Ammoniakflüssigkeit fällt Alkohol maleinsaures Cuprammoniumoxyd, $2\left(\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\}NO\right).C_8H_2O_6 + 4\,HO$, als intensiv dunkelblaues, feines krystallinisches Pulver. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagirt neutral. Kalilauge entwickelt daraus schon in der Kälte Ammoniak.

Maleinsaures Silberoxyd, neutrales: $2\,AgO\,.\,C_8H_2O_6$, fällt beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd und maleinsaurem Alkali als weisser Niederschlag zu Boden, welcher sich im Verlaufe mehrerer Stunden in stark glänzende Krystalle verwandelt (Liebig).

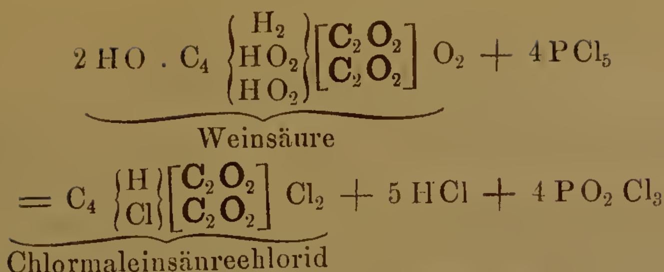
Saures maleinsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_6$, scheidet sich in feinen weissen glänzenden Nadeln ab, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von Maleinsäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und die Flüssigkeit einige Zeit sich überlässt.

Monochlormaleinsäure.

Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_8HClO_6 = 2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$, ist von Perkin und Duppa[1]) aus der Weinsäure erhalten. Erhitzt man in einer Retorte gelinde ein Gemisch von 1 Thl. fein gepulverter Weinsäure und 5 bis 6 Thln. Fünffach-Chlorphosphor, so wird die Masse unter reichlicher Ausgabe von Salzsäure flüssig. Man lässt dann die Temperatur auf 120°C. steigen, wobei der grösste Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids überdestillirt. Wenn nichts mehr übergeht, lässt man noch 10 Minuten lang bei derselben Temperatur einen Strom von trockner Luft hindurchstreichen, wodurch der Rest von Phosphoroxychlorid fortgeführt wird. Der Rückstand besteht dann grösstentheils aus Monochlormaleinsäurechlorid:

---

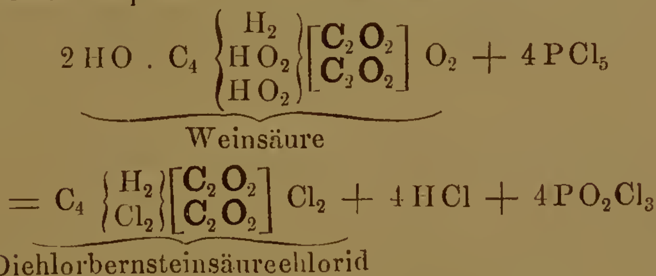
1) Quarterly Journal of the Chemical Society Bd. 13, S. 9. Auch in Annalen der Chemie Bd. 115, S. 105.



$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Weinsäure}} + 4\,PCl_5$$

$$= \underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2}_{\text{Chlormaleinsäurechlorid}} + 5\,HCl + 4\,PO_2Cl_3$$

Vermuthlich entsteht bei der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Weinsäure primär Dichlorbernsteinsäurechlorid:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Weinsäure}} + 4\,PCl_5$$

$$= \underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2}_{\text{Dichlorbernsteinsäurechlorid}} + 4\,HCl + 4\,PO_2Cl_3$$

welches secundär unter Ausgabe von 1 At. Chlorwasserstoff in Chlormaleinsäurechlorid übergeht.

Dieses Chlormaleinsäurechlorid ist ein schweres, in Wasser untersinkendes, sich damit unter Erwärmung in Salzsäure und Chlormaleinsäure zerlegendes Oel. Bei Anwendung von verhältnissmässig wenig Wasser scheidet sich nach dem Erkalten der stark sauren Flüssigkeit die Chlormaleinsäure schwach krystallinisch aus. Beim Stehen an feuchter Luft ist das Ganze nach ein oder zwei Tagen in eine weisse Masse verwandelt. Diese Säure wird durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man erhält sie so als weisse, scheinbar amorphe Masse, die aus kleinen mikroskopischen Nadeln besteht. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmeckt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Chlormaleinsaures Kali. Das neutrale Salz ist in Wasser leicht löslich und nicht weiter untersucht. Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8HClO_6$, erhält man leicht durch Neutralisation einer abgemessenen Menge wässriger Chlormaleinsäurelösung mit kohlensaurem Kali und nachheriges Vermischen mit einem gleichen Säurevolumen von derselben Concentration. Wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, scheidet sich das Salz sofort als krystallinischer Niederschlag ab. Durch Waschen mit kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren erhält man es leicht rein. Es ist in Wasser leichter löslich, als das saure weinsaure Kali.

Das Bleisalz fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd krystallinisch nieder. Es ist in Wasser schwer löslich.

Chlormaleinsaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_8HClO_6$, ist ein weisser, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, welcher bei starker Vergrösserung krystallinisch erscheint.

Monobrommaleinsäure.

Zusammensetzung: $2HO \,.\, C_8HBrO_6 = 2HO \,.\, C_4 \left\{ {H \atop Br} \right\} \left\{ \left[{C_2O_2 \atop C_2O_2} \right] \right. O_2$[1].
Wie schon S. 425 besprochen, erfährt der neutrale dibrombernsteinsaure Baryt beim Kochen seiner wässrigen Lösung eine Zersetzung in Brombaryum, etwas weinsauren Baryt und sauren monobrommaleinsauren Baryt, welches letztere Salz nach dem Eindampfen der vom weinsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit theils in Warzen auskrystallisirt, theils aus der Mutterlauge durch Alkohol gefällt wird. Durch weitere Behandlung mit Alkohol, worin es unlöslich ist, kann es vom Brombaryum getrennt werden.

Wird die wässerige Lösung dieses Salzes mit einer zur völligen Zersetzung nicht ganz hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt, so erhält man die Brommaleinsäure nach dem Verdunsten des Aethers in halbkugelförmig vereinigten Prismen krystallisirt. Sie destillirt auch bei gelindem Erhitzen des sauren Barytsalzes über.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, schmilzt bei 125°C., verliert bei 150°C. Wasser, und liefert dann eine bei etwa 212°C. überdestillirende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche aus wasserfreier Brommaleinsäure besteht. Dieselbe vermischt sich nicht sogleich mit dem vorher überdestillirten Wasser, so dass die Vorlage anfangs zwei getrennte Flüssigkeitsschichten enthält. Lässt man sie aber einige Zeit mit einander in Berührung, so vereinigen sie sich wieder zu Brommaleinsäurehydrat und die Flüssigkeit erstarrt allmälig krystallinisch. Beim Schütteln erfolgt diese Vereinigung sofort.

Die Monobrommaleinsäure hält das Brom ziemlich fest gebunden. Das Silbersalz scheidet beim Kochen der wässrigen Lösung nur sehr wenig Bromsilber aus. Sie liefert beim Kochen mit überschüssigem Aetzkalk keine Weinsäure; durch Behandlung mit Natriumamalgam verwandelt sie sich, wie die Maleinsäure selbst, leicht in Bernsteinsäure. Es wäre zu prüfen, ob man nicht durch längeres Erhitzen der Brommaleinsäure mit überschüssigem Alkali über 100°C. Oxymaleinsäure: $2HO \,.\, C_4 \left\{ {H \atop HO_2} \right\} \left\{ \left[{C_2O_2 \atop C_2O_2} \right] \right. O_2$, und durch gleiche Behandlung mit überschüssigem Ammoniak Amidomaleinsäure: $2HO \,.\, C_4 \left\{ {H \atop H_2N} \right\} \left\{ \left[{C_2O_2 \atop C_2O_2} \right] \right. O_2$, erhält.

Brommaleinsaure Salze. Sie unterscheiden sich von den bromäpfelsauren Salzen durch den Mindergehalt der Elemente von 2 Atomen Wasser, und können daher, wenn sie Krystallwasser fest gebunden enthal-

[1]) Kekulé, Annalen der Chemie Suppl. I. (1861) S. 368.

ten, leicht damit verwechselt werden. Sie lassen sich jedoch, abgesehen von anderen Verschiedenheiten, leicht dadurch unterscheiden, dass die monobromäpfelsauren Salze beim Kochen mit starken Basen in weinsaure Verbindungen übergehen, was, wie zuvor bemerkt, von der Brommaleinsäure nicht beobachtet ist.

Brommaleinsaures Natron. Nur das saure Salz ist bekannt. Es bildet beim Verdunsten der Lösung eine strahlige Krystallmasse, dem sauren bromäpfelsauren Natron sehr ähnlich. Es hält hartnäckig Krystallwasser zurück.

Brommaleinsaurer Baryt: $2 BaO . C_8 H Br O_6$, durch Neutralisation der freien Säure des sauren Salzes mit Baryt leicht zu erhalten, ist in Wasser löslich, bleibt beim langsamen Verdunsten oder beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung als weisse, aus kleinen Krystallen bestehende Masse zurück. Es hält hartnäckig etwas Wasser zurück.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8 H Br O_6$, ist bereits oben beschrieben.

Brommaleinsaurer Kalk: $2 CaO . C_8 H Br O_6 + 4 HO$, krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen weissen Warzen mit 4 At. Krystallwasser (lufttrocken), wovon es die Hälfte beim Kochen über Schwefelsäure verliert. Bei 150°C. wird es wasserfrei.

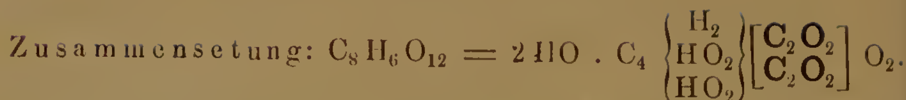
Brommaleinsaurer Natron-Kalk: $\left.\begin{matrix} NaO \\ CaO \end{matrix}\right\} . C_8 H Br O_6 + 4 HO$, erhält man leicht durch Neutralisation des sauren Natronsalzes mit Kalk. Es krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in kleinen weissen Warzen.

Brommaleinsaures Bleioxyd: $2 PbO . C_8 H Br O_6 + 2 HO$, fällt beim Vermischen von wässriger Brommaleinsäure mit essigsaurem Bleioxyd als schwerer weisser Niederschlag zu Boden, ist in heissem Wasser etwas löslich, setzt sich beim Erkalten amorph ab, wird aber bald krystallinisch. Es verliert sein Krystallwasser bei 170°C.

Brommaleinsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_8 H Br O_6$. In den Lösungen der freien Säure oder der sauren Salze bewirkt salpetersaures Silberoxyd keine Fällung; erst bei der Neutralisation mit Ammoniak entsteht ein weisser käsiger Niederschlag. Derselbe ist in siedendem Wasser löslich. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in weissen Nadeln aus.

Wird dieses neutrale Salz mit überschüssiger Säure eingedampft, und der Säureüberschuss durch Aether entzogen, so bleibt eine in Wasser leicht lösliche Verbindung zurück, welche beim Verdunsten der Lösung in kleinen Krystallblättchen anschiesst. Kekulé hält dieselbe für saures brommaleinsaures Silberoxyd.

Dioxybernsteinsäuren.



Zusammensetzung: $C_8H_6O_{12} = 2HO \cdot C_4 \left\{\begin{matrix}H_2\\ HO_2\\ HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right] O_2.$

Die Dioxybernsteinsäure tritt in verschiedenen Modificationen auf, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung und wahrscheinlich gleicher chemischer Constitution in ihren physikalischen, zum Theil auch in ihren chemischen Eigenschaften mehrfach von einander abweichen. Wir unterscheiden die drei wichtigsten dieser Modificationen mit den Namen: Weinsäure, Antiweinsäure und Traubensäure. Besonders charakteristisch ist ihr abweichendes Verhalten gegen das polarisirte Licht. Die Weinsäure dreht in wässriger Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die Antiweinsäure gleich stark nach links, und man hat daher dieselben auch mit den Namen: Rechtsweinsäure und Linksweinsäure unterschieden. Die Traubensäure ist optisch unwirksam.

Pasteur[1]), dem wir diese interessanten Beobachtungen verdanken, hat über die Beziehungen, in welchen jene drei Säuren zu einander stehen, mit grosser Scharfsichtigkeit noch weitere höchst wichtige Aufschlüsse gewonnen. Derselbe hat gefunden, dass die Krystalle der Weinsäure und Antiweinsäure, wie ihre Salze hemiëdrisch ausgebildet sind, während die Traubensäure und ihre Salze stets holoëdrisch krystallisiren, und weiter, dass den einander entgegengesetzten Richtungen der Circularpolarisation bei der Weinsäure und Antiweinsäure eine bestimmte Art der Hemiëdrie entspricht, in der Weise, dass die eine rechts die

Fig. 1.

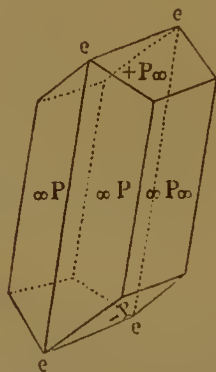
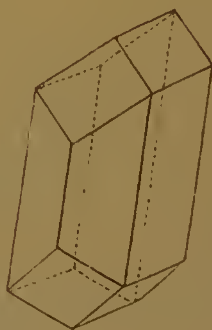


Fig. 2.

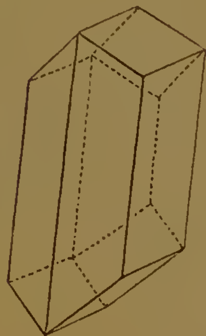


andere links hemiëdrisch krystallisirt, und dass demnach die hemiëdrisch ausgebildeten Krystalle der einen das Spiegelbild sind von den hemië-

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3.], Bd. 24, S. 442 ff., Bd. 28, S. 56 ff. und Bd. 38, S. 437 ff.; Compt. rend. de l'Academie, Bd. 35, S. 176; auch in Annalen der Chemie Bd. 84, S. 157. Compt. rend. Bd. 37, S. 162.

drischen Krystallen der anderen. Beide krystallisiren im monoklinometrischen Systeme; bei der Weinsäure sind an den schiefen rhombischen Prismen (Fig. 1) von den vier Ecken *e* die beiden vorderen Ecken durch Flächen des klinodiagonalen Domas [$P\infty$] abgestumpft (Fig. 2). Bei der Antiweinsäure sind die beiden hinteren Ecken abgestumpft (Fig. 3).

Fig. 3.



Ausser dieser verschiedenen hemiëdrischen Ausbildung ihrer Krystalle und der einander entgegengesetzten Richtungen der Polarisationsebene zeigen die Weinsäure und Antiweinsäure in ihren sonstigen physikalischen und auch in ihren chemischen Eigenschaften keine erhebliche Verschiedenheit. Auch ihre chemischen Verbindungen mit allen denjenigen Körpern, welche an und für sich optisch unwirksam sind, stimmen in allen Eigenschaften vollständig mit einander überein. Dagegen zeigen ihre Verbindungen mit optisch wirksamen Stoffen, wie Pasteur an einer grossen Zahl von Beispielen nachgewiesen hat, weder gleiche Zusammensetzung noch gleiche Löslichkeit; auch verhalten sie sich ungleich in erhöhter Temperatur. In manchen Fällen geht sogar die eine Säure eine Verbindung ein, welche sich mit der anderen nicht herstellen lässt. So verbindet sich das saure weinsaure Ammoniak zu gleichen Aequivalenten mit dem optisch wirksamen sauren äpfelsauren Ammoniak, wohingegen das antiweinsaure Salz eine gleiche Verbindung damit nicht einzugehen scheint.

Höchst interessanter Art sind die Beziehungen, in welchen die Traubensäure zu der Weinsäure und Antiweinsäure steht. Diese, wie schon bemerkt, optisch unwirksame und holoëdrisch (im triklinometrischen Systeme) krystallisirende Säure bildet sich nämlich durch Vereinigung äquivalenter Mengen von Weinsäure und Antiweinsäure, deren gleich starke aber entgegengesetzte optisch polare Eigenschaften hierbei sich gegenseitig aufheben. Mischt man concentrirte wässrige Lösungen von Weinsäure und Antiweinsäure, so krystallisirt unter deutlicher Wärmeentwickelung sofort die aus der Vereinigung beider resultirende schwerer lösliche Traubensäure in reichlicher Menge aus.

Man sollte hiernach erwarten, dass die Traubensäure alle die Eigenschaften mit der Weinsäure und Antiweinsäure theile, in welchen diese beiden Säuren unter einander übereinstimmen. Um so überraschender ist die Wahrnehmung, dass die Traubensäure in sehr vielen Punkten nicht unwesentlich von beiden abweicht. Abgesehen von ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser zeichnet sie sich vor jenen unter Anderm auch durch die grosse Schwerlöslichkeit ihres Kalksalzes aus. Chlorcalcium und

Gypslösung werden weder durch Weinsäure noch durch Antiweinsäure, wohl aber durch Traubensäure gefällt.

Wie die Weinsäure und die Antiweinsäure sich zu Traubensäure verbinden, so lassen sie sich aus dieser auch wieder isoliren. Diese Spaltung wird besonders leicht durch das traubensaure Natron-Ammoniak oder Natron-Kali vermittelt. Bei der Verbindung der Traubensäure mit den meisten Basen erhält man krystallisirte Salze, von denen jeder Krystall Traubensäure enthält; aber bei langsamer Krystallisation des Natron-Ammoniak- oder Natron-Kalisalzes geht eine Spaltung derselben in der Weise vor sich, dass das weinsaure Salz von dem antiweinsauren gesondert krystallisirt. Die einander sonst sehr ähnlichen hemiëdrischen Krystallgestalten dieser beiden Salze, welche durch Fig. 4 und 5 abge-

Fig. 4.

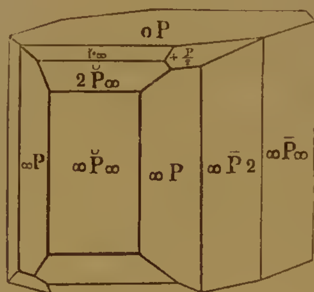
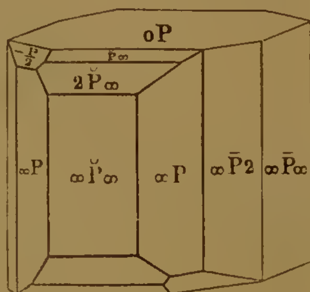


Fig. 5.



bildet sind, verhalten sich ähnlich den Krystallen der Weinsäure und Antiweinsäure selbst wie Bild und Spiegelbild zu einander. Es sind gerade rhombische Säulen mit verschiedenen Abstumpfungsflächen. Von diesen sind zwei Flächen meistens sehr deutlich sichtbar, durch welche die Combinationskante zwischen oP und einer der die Säulen bildenden Flächen $\infty\breve{P}\infty$ ersetzt ist, und welche mit $\breve{P}\infty$ und $2\breve{P}\infty$ bezeichnet sind. Stellt man eine Anzahl Krystalle, welche aus der Lösung des traubensauren Natron-Ammoniaks sich abgeschieden haben, so vor sich, dass jeder oben vorn diese beiden Flächen dem Beobachter zuwendet, so sieht man, an einzelnen Krystallen rechts (Fig. 4) an anderen links (Fig. 5) von diesen Flächen, eine andere meist schmale Fläche, welche in Fig. 4 mit $+\frac{P}{2}$ in Fig. 5 mit $-\frac{P}{2}$ bezeichnet ist. Diejenigen Krystalle nun, welche diese schmale Fläche an der rechten Seite besitzen, enthalten Weinsäure, diejenigen, welche sie an der linken Seite haben, Antiweinsäure.

Werden diese beiden Arten von Krystallen durch Aussuchen sortirt, und jede für sich umkrystallisirt, so erhält man von jeder nur Krystalle mit einer Art jener hemiëdrischen Flächen. Wenn man die Auflösung einer solchen Art von Krystallen mit essigsaurem Baryt fällt, und den Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt, so krystallisirt nach dem Eindampfen je nach der Art der Krystalle Weinsäure oder Antiweinsäure aus.

Die Wahrnehmung jener verschiedenen Art von Hemiëdrie bei dem traubensauren Natron-Ammoniak und Natron-Kalisalz führten Pasteur (1848) zur Entdeckung der Antiweinsäure und zur Erkenntniss der Beziehungen der Weinsäure und Antiweinsäure zur Traubensäure. Derselbe hat später gefunden, dass sich die Traubensäure auch durch Krystallisation des Chinicin- und Cinchonicinsalzes in ihre beiden Bestandtheile spalten lässt. Aus einer concentrirten Lösung von traubensaurem Chinicin krystallisirt zuerst weinsaures Salz, und das leichter lösliche antiweinsaure Chinicin bleibt in der Lösung. Umgekehrt scheidet sich aus concentrirter Lösung von traubensaurem Cinchonicin zuerst antiweinsaures Salz aus, und die weinsaure Verbindung bleibt in der Mutterlauge.

Es ist Pasteur[1]) endlich auch gelungen, die Weinsäure selbst in Antiweinsäure resp. Traubensäure umzuwandeln. Beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin wird das Salz zunächst in weinsaures Cinchonicin, und dann unter Verlust von Wasser und unter Färbung in Chinoidin verwandelt. Später erstreckt sich der modificirende Einfluss der Wärme auch auf die Weinsäure, und nach 5- bis 6stündigem Erhitzen auf 170°C. ist dieselbe theilweise in Antiweinsäure umgewandelt, welche mit der noch unveränderten Weinsäure Traubensäure erzeugt. Die gleiche Veränderung erfährt weinsaures Chinin. Auch das weinsaure Aethyloxyd liefert unter dem Einfluss der Wärme eine nicht unbeträchtliche Menge Traubensäure.

Neben den optisch wirksamen Weinsäuren und der unwirksamen, aber in Weinsäure und Antiweinsäure zerlegbaren inactiven Traubensäure existirt nach Pasteur noch eine vierte Modification, welche wie die Traubensäure optisch unwirksam ist, sich aber nicht wie diese in optisch wirksame Säuren spalten lässt. Diese optisch unwirksame Weinsäure bildet sich, wenn man weinsaures Cinchonin, nachdem es durch Erhitzen auf 170°C. in Chinoidin und Traubensäure verwandelt ist, noch einige Zeit länger auf dieser Temperatur erhält. Wird die erhaltene harzige schwarze Masse wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen, und die abfiltrirte Lösung nach dem Erkalten mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, so fällt zuerst traubensaurer Kalk nieder. Aus der abfiltrirten Salzlösung setzt sich nach 24 Stunden das Kalksalz jener optisch unwirksamen Weinsäure krystallinisch ab. Diese Säure besitzt übrigens grosse Aehnlichkeit mit der activen Weinsäure.

---

[1]) Compt. rend. Bd. 37, S. 162 ff. — Auch in Annalen der Chemie, Bd. 88, S. 211.

Weinsäure.

Syn. Weinsteinsäure, wird auch als rechts drehende Weinsäure oder Rechtsweinsäure näher bezeichnet zur Unterscheidung von der Antiweinsäure, welche von Vielen Linksweinsäure genannt wird.

Die Weinsäure ist zuerst von Scheele (1770) dargestellt, und als besondere Säure erkannt, nachdem schon längst manche ihrer Salze, z. B. das Seignettesalz (1672), der Brechweinstein u. a., ihren Eigenschaften nach bekannt waren.

Sie bildet den Hauptbestandtheil des rohen Weinsteins, aus welchem sie auch fast ausschliesslich dargestellt wird, und findet sich an Kali gebunden nicht bloss im Safte der Trauben, sondern auch im Safte des Weinstocks. Ausserdem ist sie noch in vielen anderen Pflanzen theils in freiem Zustande, theils an Basen gebunden nachgewiesen, in den Vogelbeeren neben Aepfelsäure, im Kraut von *Chelidonium majus* und von *Rumex acetosa*, in dem Holze von *Quassia amara*, der Wurzel von *Rubia tinctorum*, ferner in den Maulbeeren, der Ananas, dem schwarzen Pfeffer, der Zwiebel von *Scilla maritima*, dem isländischen Moos u. a. m.

Die Weinsäure krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen (s. S. 474) von 1,75 specif. Gewicht, schmeckt stark, aber angenehm sauer, röthet stark Lackmus, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Es löst sich 1 Thl. Säure in $1^1/_2$ Theilen kalten und in $^1/_2$ Theilen heissen Wassers. Die concentrirte Lösung hat Syrupconsistenz. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts ab, der Ablenkungswinkel entspricht genau der Menge der vom Lichte durchstrahlten Säure. Die Weinsäurekrystalle zeigen Hemiëdrie, wie S. 474 dargelegt ist. Sie leuchten beim Reiben im Dunkeln, und sind stark thermoelektrisch. Bei 170°C. schmilzt die Säure zu einer wasserhellen Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung.

Zur Darstellung der Weinsäure dient der käufliche rohe Weinstein, welcher hauptsächlich aus saurem weinsaurem Kali nebst etwas weinsaurem Kalk besteht. Derselbe wird zunächst durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser nach Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der so gewonnene sogenannte Weinsteinrahm (*Cremor tartari*) wird in kochendem Wasser vertheilt, und dann mit wenig mehr als den vierten Theil seines Gewichts geschlämmter Kreide nach und nach versetzt, bis zuletzt kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit neutral reagirt. Auch kann man die siedende Lösung des gereinigten sauren weinsauren Kalis bis zur Neutralisation mit Kalkmilch versetzen. In dem einen und anderen Falle ist die Hälfte der Weinsäure in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt, die andere Hälfte befindet sich als neutrales weinsaures Kali in Lösung.

Aus dieser durch Filtration getrennten Flüssigkeit wird die darin

enthaltene Weinsäure durch Fällen mit Chlorcalcium ebenfalls in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt. Die vereinigten Niederschläge werden sorgfältig ausgewaschen und noch feucht mit so viel, zuvor noch mit der achtfachen Menge Wasser verdünnter Schwefelsäure längere Zeit digerirt oder einige Minuten gekocht, dass auf 5 Theile des angewandten gereinigten Weinsteins 3 Thle. concentrirte Säure kommen. Die saure Lösung wird nach dem Klären abfiltrirt und bei gelindem Feuer zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, dann 24 Stunden an einen kalten Ort gestellt, damit der noch gelöste Gyps sich absetze, und schliesslich an einem warmen Orte der weiteren Verdunstung überlassen.

Die zur Zersetzung des weinsauren Kalks anzuwendende Menge Schwefelsäure muss ein Weniges mehr betragen, als nothwendig dazu erforderlich ist, einerseits weil bei mangelnder Schwefelsäure weinsaurer Kalk in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben würde, welcher zudem die Krystallisation hemmt, andererseits weil die Gegenwart einer kleinen Menge freier Schwefelsäure die Krystallisation befördert. Die zuerst auskrystallisirende Weinsäure ist daher immer noch etwas schwefelsäurehaltig, und erfordert zur vollständigen Reinigung einmaliges Umkrystallisiren.

Die Weinsäure ist auch künstlich erzeugt. Liebig[1]) fand sie unter den Producten des Milchzuckers und Gummis, welche daraus durch Behandlung mit Salpetersäure hervorgehen. Wird 1 Thl. Milchzucker in $2^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht und $2^1/_2$ Thln. Wasser gelinde erwärmt, so entsteht nach dessen Auflösung sehr bald eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und von Zersetzungsproducten der Salpetersäure, und bei fortgesetztem Erwärmen scheidet sich nach und nach Schleimsäure als dicker weisser Brei ab. Verdünnt man die abgeschiedene Masse mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt und erhält die abgelaufene Flüssigkeit mit $^1/_4$ vom Gewicht der bereits verwendeten Salpetersäure im schwachen Sieden, so erzeugt sich eine neue Menge Schleimsäure, im Ganzen ungefähr 33 Procent vom Gewicht des angewandten Milchzuckers.

Wird nun die mit dem Waschwasser vereinigte Mutterlauge 18 bis 24 Stunden lang unter häufigem Zusatz von etwas Salpetersäure im Sieden erhalten, so hat sich darin eine reichliche Menge Weinsäure gebildet. Wenn man in zwei Theile theilt, die eine Hälfte mit Kalilauge neutralisirt und diese darauf mit der anderen Hälfte vermischt, so krystallisirt nach einiger Zeit Weinstein aus, welchem bisweilen noch nadelförmige Krystalle von saurem zuckersaurem Kali beigemengt sind. Von diesem viel leichter löslichem Salz lässt es sich durch Umkrystallisiren aus heiss gesättigter wässriger Lösung leicht und vollkommen befreien.

Aus der Dibrombernsteinsäure erhält man durch Kochen ihrer Salzlösungen mit etwas überschüssiger freier Basis eine Säure von der Zusammensetzung der Weinsäure, welche Perkin und Duppa[2]) anfäng-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 113, S. 1 ff. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 117, S. 130 ff.

lich für Weinsäure hielten, von welcher aber kurz darauf Pasteur[1]) nachwies, dass sie optisch unwirksam sei. Auf Grund dieser Beobachtung glaubte Letzterer sie als Traubensäure ansprechen zu dürfen, mit welcher sie auch bezüglich ihres chemischen Verhaltens grosse Aehnlichkeit hat. Neuerdings hat wiederum Kekulé[2]) durch Versuche nachgewiesen, dass jene von der Dibrombernsteinsäure derivirende Säure in manchen Punkten von der Traubensäure nicht unwesentlich abweicht. Auch ist es ihm nicht gelungen, dieselbe vermittelst ihres Natron-Ammoniaksalzes und des Cinchoninsalzes in zwei Componenten zu spalten. Vielleicht erweist sie sich bei genauerer vergleichender Untersuchung identisch mit der S. 477 besprochenen, optisch unwirksamen, ebenfalls nicht in zwei Componenten zerlegbaren Weinsäure, welche man durch anhaltendes Erhitzen von weinsaurem Cinchonin erhält.

Verwandlungen der Weinsäure. Die Weinsäure ist nicht flüchtig; sie wird bei starkem Erhitzen unter Aufblähen verkohlt, und verbreitet dabei den Geruch des verbrannten Zuckers. Gelinderen Hitzgraden ausgesetzt, durchläuft sie je nach der Dauer der Erhitzung und je nach der Temperatur eine Reihe von Verwandlungen, deren Producte weiter unten ausführlicher besprochen werden sollen.

Sie schmilzt zwischen 170° bis 180°C., und verwandelt sich dabei in eine durchsichtige, leicht zerfliessliche, gummöse Säure, Metaweinsäure, welche mit der Weinsäure isomer ist, und deren Salze sich von den weinsauren Salzen wesentlich unterscheiden. Zugleich mit der Metaweinsäure, und in desto reichlicherer Menge, je länger man die schmelzende Masse auf der angegebenen Temperatur erhält, bildet sich noch eine andere isomere Verbindung, die Isoweinsäure (Laurent und Gerhardt; von Fremy Tartralsäure genannt), welche, wie es scheint einbasisch ist, und deren neutrale Salze dieselbe Zusammensetzung haben, wie die sauren Salze der Weinsäure.

Bei stärkerem Erhitzen verliert die Säure 2 At. Wasser, und geht in Tartrelsäure (von Gerhardt und Laurent Isotartridsäure genannt): $HO . C_8H_3O_{10}$, über. Diese ist einbasisch und hat die Zusammensetzung vom Weinsäureanhydrid. Sie ist leicht löslich in Wasser und wird mehrfach auch als lösliche Modification der wasserfreien Weinsäure bezeichnet, im Gegensatz zu der isomeren unlöslichen Verbindung, welche durch mehrere Minuten langes Erhitzen der gepulverten Tartrelsäure auf 170° bis 180°C. aus dieser hervorgeht.

Bei noch höherer Temperatur erfolgt totale Zersetzung in Kohlensäure, Wasser, Essigsäure, Brenzweinsäure und Brenztraubensäure mit Hinterlassung poröser Kohle.

Durch Bleisuperoxyd wird die Weinsäure sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Beim Zusammenreiben von 7 Thln.

---

[1]) Repertoire de Chimie pure Bd. 2, S. 421. — [2]) Annalen der Chemie Suppl. I. (1861) S. 376.

gut getrockneter Säure und 16 Thln. Superoxyd kommt die Masse nach wenigen Augenblicken ins Erglühen und verglimmt, unter Entbindung von Kohlensäure und Ameisensäuredämpfen. — Mischt man 1 Thl. Weinsäure, 5 Thle. Bleisuperoxyd und 10 Thle. Wasser, so erfolgt eine Entwickelung von reiner Kohlensäure und die Flüssigkeit enthält ameisensaures Bleioxyd.

Mit Braunstein und Wasser erwärmt, zerfällt sie grösstentheils, vollständig nach Zusatz von Schwefelsäure in Ameisensäure und Kohlensäure. — Eine ähnliche Zersetzung erfährt sie durch saures chromsaures Kali bei Gegenwart von wenig Wasser.

Die Weinsäure reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Kochen zu metallischem Silber; auch Goldchlorid und Platinchlorid, ohne Kohlensäureentwickelung.

Chlor und Brom wirken auf Weinsäure in wässriger Lösung nicht zersetzend ein. — Jodsäure und Ueberjodsäure zersetzen sie unter Bildung von Kohlensäure und Ausscheidung von Jod.

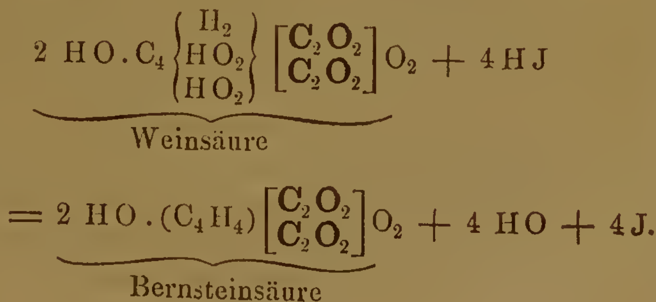
Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Weinsäure zuerst in Dinitroweinsäure (s. d.); beim Erhitzen in Essigsäure und Oxalsäure.

Fünffach-Chlorphosphor, mit $^1/_5$ seines Gewichtes Weinsäure gemengt, wirkt alsbald schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, unter reichlicher Entbindung von Salzsäuredämpfen und Bildung von Chlormaleinsäurechlorid und Phosphoroxychlorid.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure.

Rauchende Schwefelsäure in grossem Ueberschuss zerlegt sich mit der Weinsäure beim Erhitzen in Kohlenoxyd und schwefligsaures Gas, welche anfangs frei von Kohlensäure im Verhältniss von 4 Vol. zu 1 Vol. entweichen. Zuletzt ist der Gasmischung auch Kohlensäure beigemengt.

Jodwasserstoffsäure in concentrirter wässriger Lösung reducirt die Weinsäure, wenn man die Mischung beider in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 120°C. erhitzt, unter Ausscheidung von Jod zu Bernsteinsäure (Schmitt[1]):



$$\underbrace{2\,HO.C_4\begin{Bmatrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Weinsäure}} + 4\,HJ$$

$$= \underbrace{2\,HO.(C_4H_4)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + 4\,HO + 4\,J.$$

[1]) Annalen der Chemie Bd. 114, S. 106.

Die nämliche Umwandlung bewirkt Zweifach-Jodphosphor beim Erhitzen mit wässriger Weinsäure (Dessaignes). Nach Dessaignes[1]) bildet sich neben der Bernsteinsäure gleichzeitig auch Aepfelsäure, welche sich in den Mutterlaugen befindet, woraus die Bernsteinsäure auskrystallisirt ist. — Nach einer neueren Beobachtung von Lautemann geschieht die Umwandlung der Weinsäure in Bernsteinsäure am besten durch etwa einstündiges Erhitzen mit concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure, worin sich ein Stück Phosphor suspendirt befindet, auf 150°C. Der Phosphor verbindet sich mit dem reducirten Jod, so dass hernach die saure Flüssigkeit ganz farblos ist; die beim Erkalten auskrystallisirende Säure ist reine Bernsteinsäure.

Die wässrige Lösung der Weinsäure erleidet beim längeren Stehen auch in verschlossenen Gefässen eine langsame von Schimmelbildung begleitete Veränderung, wobei sie allmälig in Essigsäure übergehen soll.

Wasserfreie Weinsäure. Es giebt zwei Verbindungen von der Zusammensetzung der wasserfreien Weinsäure, eine in Wasser lösliche und eine unlösliche, welche man durch Erhitzen von Weinsäurehydrat über 180°C. unter Ausgabe von Wasser erhält. Ob dieselben wirklich, wie manche Chemiker annehmen, Weinsäureanhydrid und zwar zwei isomerische Modificationen davon sind, bleibt von der unlöslichen Modification noch zu begründen. Die lösliche Verbindung aber wird gewiss mit Unrecht für wasserfreie Weinsäure gehalten, sie ist vielmehr eine einbasische Säure (Tartrelsäure), und kann ein Atom Wasserstoff gegen einatomige Metalle vertauschen.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure gehört zu den stärksten organischen Säuren, und bildet als zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Die löslichen Salze lenken in wässriger Lösung die Polarisationsebene des Lichtes eben so wie die freie Säure mit sehr wenigen Ausnahmen nach Rechts, und die Krystalle dieser Salze sind sämmtlich hemiëdrisch. Von den neutralen Salzen sind nur die mit alkalischer Basis leicht in Wasser löslich; die übrigen sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich; letztere lösen sich aber meist in überschüssiger freier Weinsäure oder stärkeren unorganischen Säuren. Auch werden sie von überschüssigem Alkali mit wenigen Ausnahmen gelöst. — Von den sauren Salzen zeichnet sich besonders das saure weinsaure Kali durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

Beim Erhitzen verbreiten die weinsauren Salze gerade wie die Säure den Geruch nach verbranntem Zucker, und verbrennen mit Flamme und mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. — Von wenigen Säuren sind die Salze so genau und vielfach untersucht wie von der Weinsäure. Nur die wichtigsten derselben sollen hier ausführlicher beschrieben werden.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 117, S. 134.

Weinsaures Kali, neutrales: $2 KO \cdot C_8 H_4 O_{10} + HO$. Man erhält es leicht durch Neutralisiren von heisser Weinsteinlösung mit kohlensaurem Kali oder mit kohlensaurem Kalk. In letzterem Falle scheidet sich die Hälfte der Weinsäure des sauren Kalisalzes als unlösliche Kalkverbindung ab, während neutrales weinsaures Kali in Lösung bleibt. Dasselbe setzt sich bei langsamer Verdunstung in farblosen klaren Krystallen ab, welche ihr Krystallwasser nicht bei 100° C., aber bei 180° C. verlieren. Beim raschen Eindampfen der wässrigen Lösung erhält man es als weisse pulvrige Salzmasse. Es hat einen salzigen, schwach bitteren Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, und bedarf davon bei gewöhnlicher Temperatur kaum mehr als die Hälfte seines Gewichts. Von Alkohol, selbst kochendem, wird es sehr wenig gelöst.

Aus der wässrigen Lösung wird nicht nur durch Weinsäure, sondern auch durch andere, selbst die schwächsten Säuren das schwerlösliche saure Salz gefällt.

Saures weinsaures Kali: $\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot C_8 H_4 O_{10}$. Dieses in Wasser schwerlösliche Salz ist in den säuerlichen Weinen, und schon im Traubensaft (auch in anderen Pflanzensäften) aufgelöst enthalten. Da es in Alkohol noch weniger löslich ist als im Wasser, so erfolgt die Abscheidung desselben aus dem gegohrenen Wein während der Klärung desto reichlicher, je alkoholreicher der Wein ist. Es setzt sich dabei an den Wänden und Boden der Fässer als mehr oder weniger gelblichgrau oder je nach der Farbe des Weins auch röthlich gefärbte feste krystallinische Masse ab, welche den Namen Weinstein (*Tartarus crudus*) führt. Dieser rohe Weinstein enthält ausser dem Farbstoffe noch verschiedene andere fremdartige Materien, Hefe und besonders auch weinsauren Kalk. Er wird durch Auflösen in heissem Wasser unter Zusatz von Thon, Kohle, auch Eiweiss, und durch Krystallisation der heiss filtrirten Lösung gereinigt. Dieser gereinigte (raffinirte) Weinstein krystallisirt in weissen, durchsichtigen (bei Gehalt an weinsaurem Kalk), durchscheinenden, harten kleinen rhombischen Säulen und wird Weinsteinrahm oder *Cremor Tartari* genannt. Er enthält gewöhnlich weinsauren Kalk (6 bis 14 Procent) beigemengt, von welchem man ihn am besten durch Behandlung im feingepulverten Zustande mit sehr verdünnter Salzsäure und Waschen mit kaltem Wasser befreit.

Ganz rein gewinnt man das saure weinsaure Kali durch Fällen einer Kalilösung oder eines gelösten Kalisalzes mit überschüssiger Weinsäure. Es ist bekannt, dass beim Vermischen dieser selbst concentrirter Lösungen die Ausscheidung des sauren weinsauren Kalis nicht immer sogleich erfolgt, dass aber durch Schütteln oder durch Umrühren mit einem Stabe eine reichliche Fällung entsteht. Der Niederschlag ist um so deutlicher krystallinisch, je verdünnter die Lösung ist und je langsamer die Ausscheidung geschieht.

Das saure weinsaure Kali hat einen schwach sauren Geschmack. Von kaltem Wasser bedarf es ohngefähr 200 Theile, von siedendem Wasser 15 Theile zur Lösung. In Alkohol ist es unlöslich. Auf dieser Schwerlöslichkeit beruht das von Liebig angegebene Verfahren, saure Weine, welche ausser Weinstein noch freie Weinsäure aufgelöst enthalten, zu entsäuern. Man braucht denselben bloss eine durch Versuche genau zu ermittelnde, dem Gehalt der freien Weinsäure entsprechende Menge neutrales weinsaures Kali in concentrirter wässriger Lösung hinzuzufügen, um die freie Säure in saures Kalisalz zu verwandeln, welches besonders beim Schütteln krystallinisch niederfällt.

Beim Glühen in einem bedeckten Gefässe liefert der Weinstein verschiedene gasförmige und flüssige Producte (darunter Essigsäure und Brenzweinsäure) und es hinterbleibt eine schwarze Masse, ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, der sogenannte schwarze Fluss.

Das saure weinsaure Kali vertauscht das basische Wasseratom leicht gegen andere Oxyde und nicht bloss gegen basische Metalloxyde, sondern auch gegen Körper mit sauren Eigenschaften, wie arsenige Säure, Borsäure u. a. m. Man erhält solche Verbindungen leicht durch Kochen der wässrigen Weinsteinlösung mit den betreffenden Oxyden.

Borsäureweinstein (*Tartarus boraxatus Franco-Gallicus* oder *Cremor tartari solubilis* der Franzosen): $\left.\begin{matrix} KO \\ (BO_2)O \end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10}$. Diese Verbindung ist in möglichst entwässertem Zustande ein weisses amorphes, an der Luft nicht feucht werdendes Pulver von deutlich saurem Geschmack, in Wasser leicht löslich. Sie bedarf nach Wittstein 4 Thle. kaltes, und 0,25 Thle. siedendes Wasser. Diese Leichtlöslichkeit ist Ursache, dass das saure weinsaure Kali sich in wässriger Borsäure viel leichter löst als im Wasser. In Alkohol ist sie sehr wenig löslich.

Zu ihrer Darstellung existiren verschiedene Vorschriften, welche sich hauptsächlich durch die Gewichtsverhältnisse unterscheiden, in welchen die beiden Körper mit einander gekocht werden sollen. Der obigen Zusammensetzung entspricht das Verhältniss von 1 Thl. Borsäure auf 3,04 Thle. saures weinsaures Kali. Da letzteres Salz gewöhnlich weinsauren Kalk beigemengt enthält, so ist es zweckmässig, einen kleinen Ueberschuss, etwa 3,5 Thle. davon anzuwenden. Man löst die Borsäure in der 18fachen Menge kochenden Wassers, fügt dieser Lösung die angemessene Menge von saurem weinsaurem Kali hinzu, und lässt mehrere Tage an einem kalten Orte stehen, wobei sich weinsaurer Kalk und andere Unreinigkeiten absetzen. Das Filtrat wird darauf zuletzt im Wasserbade eingedampft. Wenn die heisse Lösung Syrupconsistenz erlangt hat, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer völlig amorphen, durchsichtigen Masse, welche noch viel Wasser enthält. Bei fortgesetztem Erhitzen wird sie trocken, und stellt dann ein amorphes weisses Pulver dar, welches in verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Das trockne Salz verliert bei 100° C. nicht weiter an Gewicht; bei stärkerem Erhitzen bis auf 280°C. verliert es die Elemente von 2 At. Wasser, ohne dabei seine Löslichkeit einzubüssen.

In der wässrigen Lösung bringen weder Mineralsäuren noch auch Weinsäure einen Niederschlag hervor. Auf Zusatz von neutralem weinsaurem Kali fällt Weinstein nieder, in Lösung bleibt wahrscheinlich borsaures Kali.

Der Borsäureweinstein löst beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Weinstein von letzterem noch mehr auf und verbindet sich damit zu dem Doppelsalz: $2\left(\left.\begin{matrix}KO\\(BO_2)O\end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10}\right) + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10}$. Man gewinnt dasselbe durch sechsstündiges Kochen von 1 Thl. Borsäure und 12 Thln. Weinstein mit Wasser, bis die Lösung eine ziemliche Concentration erlangt hat. In der Kälte setzt sich dann der überschüssige Weinstein ab, worauf die abgegossene Mutterlauge zur Trockne gebracht wird. Diese trockne Masse wird wieder in wenig Wasser gelöst, das Filtrat abermals eingedampft, und dieses Auflösen und Eindampfen so oft wiederholt, als sich noch Weinstein abscheidet. Freie Borsäure lässt sich dem Doppelsalz durch Kochen mit Alkohol entziehen, worin dasselbe unlöslich ist. Es hat dann obige Zusammensetzung, und ist wie der Borsäureweinstein amorph.

Boraxweinstein (*Cremor tartari solubilis*, *Tartarus boraxatus*, *Kali tartaricum-boraxatum*) hat in möglichst ausgetrocknetem Zustande wahrscheinlich die Zusammensetzung:



$$\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10} + 2\left(\left.\begin{matrix}KO\\(BO_2)O\end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10}\right) + 3\,HO.$$

Dieses officinelle Präparat wird dargestellt durch Auflösen von 1 Thl. Borax in 10 Thln. siedendem Wasser, und Eintragen von 3 Thln. kalkfreien Weinstein. Die filtirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft, bis sie eine zähe Masse darstellt, und eine Probe davon sich nach dem Erkalten zerreiben lässt. Sie wird noch warm aus dem Gefässe genommen, auf Papier ausgebreitet, bei gelinder Wärme getrocknet und zuletzt gepulvert. Das Pulver wird sofort in ein erwärmtes Glas gebracht, worin es sich bei gutem Verschluss unverändert aufbewahren lässt.

Der Boraxweinstein ist in diesem Zustande ein weisses, an der Luft leicht feucht werdendes Pulver von saurem Geschmack, in Wasser (dem gleichem Gewichte) leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Weinsaures Natron: $2\,NaO . C_8 H_4 O_{10} + 4\,HO$, erhält man durch Neutralisation von Weinsäure mit kohlensaurem Natron. Es krystallisirt aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung in wasserhellen luftbeständigen rhombischen Säulen, bei rascher Krystallisation in büschelförmig vereinigten Nadeln, löst sich in 5 Thln. kalten, in grösster Menge in heissem Wasser, ist unlöslich in Alkohol. Die Kry-

stalle schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser, verlieren dasselbe aber vollständig erst bei 200° C. unter schwacher Färbung.

Saures weinsaures Natron: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10} + 2 HO$; es unterscheidet sich von dem sauren Kalisalz durch seine viel grössere Löslichkeit in Wasser. Es bedarf 9 Thle. kaltes und 1,8 Thle. siedendes Wasser zur Lösung, ist unlöslich in Alkohol. Man erhält es leicht durch Zusatz von eben so viel Weinsäure zu dem neutralen Salz, als dieses schon enthält, krystallisirt aus concentrirter Lösung in klaren rhombischen Säulen, die aber selten gut ausgebildet sind. Es schmeckt stark sauer, verliert sein Krystallwasser über 100° C. Es erzeugt sowohl mit Borsäure, wie mit Borax dem Borsäure- und Boraxweinstein entsprechende ähnliche Verbindungen.

Weinsaures Kali-Natron: $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10} + 8 HO$. Dieses officinelle Salz führt gewöhnlich den Namen Seignettesalz, auch Rochellersalz (*Sal polychresten Seignette*, *Tartarus natronatus*, *Natro-Kali tartaricum*). Es wurde im Jahr 1672 vom Apotheker Seignette in Rochelle entdeckt.

Das Salz krystallisirt in grossen farblosen und durchscheinenden rhombischen Säulen mit hemiëdrischer Fläche an der rechten Seite. Man gewinnt es durch Eintragen von etwa 5 Thln. gereinigtem kalkfreien Weinstein in eine heisse Auflösung von 4 Thln. kohlensaurem Natron in der sechsfachen Menge Wasser, Abfiltriren und Eindampfen zur Krystallisation. Die Mutterlauge liefert bei weiterem Eindampfen noch mehr davon. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich und bedarf davon etwa die doppelte Menge. Es schmilzt zwischen 70° und 80° C. zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei 120° C. ins Kochen kommt unter Verlust von 6 At. Krystallwasser. Bei 170° bis 180° C. wird die Masse zähe, wirft grosse Blasen und kommt nach einiger Zeit in klaren Fluss. Bei 190° bis 195° C. beginnt neues Kochen, welches sich zwischen 210° bis 215° C. beendigt. Man hat alsdann eine zähe klare Masse, welche auch nach dem Erkalten klar bleibt. Sie zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Bei jener Temperatur (von 190° bis 195° C.) giebt das Salz seine beiden letzten Atome Krystallwasser aus. Bei wenig stärkerer Hitze verliert es noch mehr an Gewicht durch Ausgabe von Wasser, welches aber bei dieser hohen Temperatur aus den Elementen der Weinsäure wahrscheinlich erst gebildet ist. Bei 220° C. bläht es sich unter Bräunung auf und verkohlt bei noch höherer Temperatur mit dem Geruch nach gebranntem Zucker.

Weinsaures Lithion. Dieses neutrale Salz bleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung als weisse, undurchsichtige, nicht zerfliessende amorphe Masse zurück. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}LiO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 H_4 O_{10} + 3 HO$, ist ebenfalls in Wasser leicht löslich, setzt sich beim Ver-

dampfen in sehr kleinen weissen glänzenden Kryställchen ab. Durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in heisser wässriger Lösung von saurem weinsaurem Kali oder Natron erhält man die dem Seignettesalz analog zusammengesetzten neutralen Verbindungen:



$$\left.\begin{matrix}KO\\LiO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO \text{ und } \left.\begin{matrix}NaO\\LiO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 4HO,$$

welche gut krystallisiren.

Weinsaures Ammoniumoxyd: $2H_4NO \,.\, C_8H_4O_{10}$, krystallisirt nach dem Abdampfen der wässrigen Lösung unter öfterem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak beim Erkalten in klaren rhombischen Säulen, die an der Luft unter Ammoniakverlust verwittern. Es ist leicht löslich in Wasser, schmeckt dem Salpeter ähnlich. Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, ist in Wasser schwer löslich, aber nicht so schwer löslich als das saure Kalisalz. Es fällt beim Vermischen der neutralen Verbindung oder von starkem Ammoniak mit Weinsäurelösung im Ueberschuss krystallinisch nieder, und lässt sich durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen.

Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}KO\\H_4NO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$ (*Tartarus solubilis ammoniacalis; Tartarus ammoniatus*, wird durch Neutralisation von Weinstein mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in klaren Säulen, ist dem neutralen weinsauren Kali isomorph, in Wasser leicht löslich.

Weinsaures Natron-Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}NaO\\H_4NO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 8HO$, schiesst in ziemlich grossen rhombischen Säulen an mit rechtshemiëdrischen Flächen, ist mit dem Natron-Kalisalz isomorph.

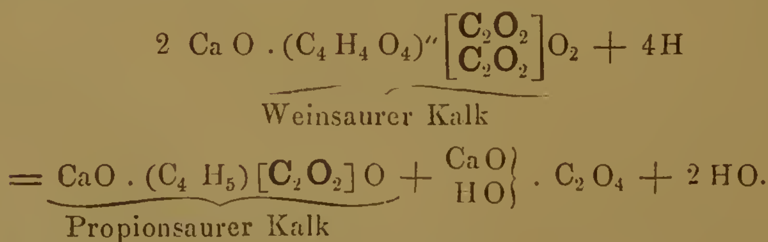
Weinsaurer Baryt: $2BaO \,.\, C_8H_4O_{10}$, fällt beim Vermischen von Weinsäurelösung mit Barytwasser, oder von neutralem weinsaurem Kali mit Chlorbaryum krystallinisch, in letzterem Falle zuerst als weisse Flocken nieder, welche nach einiger Zeit krystallinisch werden. Es ist in Wasser wenig, in starken Säuren leicht löslich. — In einer Weinsteinlösung bewirkt Barytwasser keine Fällung von weinsaurem Baryt; es bildet sich vielmehr weinsaures Baryt-Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\BaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, welches erst beim Eindampfen sich als in Wasser schwerlösliches Krystallpulver absetzt. — Das Baryt-Natronsalz: $\left.\begin{matrix}NaO\\BaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO$, fällt beim Vermischen von Seignettesalz mit Chlorbaryum nieder, während Chlorkalium in Lösung bleibt.

Weinsaurer Strontian: $2SrO \,.\, C_8H_4O_{10} + 8HO$, ist in Wasser (147 Thle. von 16° C.) leichter löslich als das Barytsalz, noch löslicher in wässrigem Salmiak; fällt beim Vermischen des neutralen

Kalisalzes mit Chlorstrontium in weissen Flocken nieder, welche binnen einer Minute krystallinisch werden.

Weinsaurer Kalk: $2\,CaO\,.\,C_8H_4O_{10} + 8\,HO$. Chlorcalcium wird durch neutrales weinsaures Kali bei nicht zu bedeutender Verdünnung sofort krystallinisch pulvrig gefällt. Aus verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einigen Minuten, bei etwa 1000facher Verdünnung nach mehreren Stunden; er ist dann deutlich krystallinisch. Auch in Kalkwasser bringt Weinsäure einen reichlichen weissen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag hervor, welcher von überschüssiger Säure sofort gelöst wird, aber bei längerem Stehen wieder krystallinisch sich ausscheidet. Die sehr kleinen, harten, glänzenden Krystalle sind gerade rhombische Säulen, durch Octaëderflächen bekränzt. Sie zeigen keine Hemiëdrie (Pasteur). Das Salz ist geschmacklos, in Wasser sehr wenig löslich. Nach Osann bedarf es davon der 2000fachen Menge bei 8° C., und 600 Thln. kochenden Wassers. Der durch Vermischen von weinsaurem Kali und Chlorcalcium entstehende flockige Niederschlag löst sich leicht in Salmiak, weniger leicht das krystallinische Salz. Es löst sich in reichlicher Menge auch in kalter Kalilauge so wie in concentrirtem wässrigem, neutralem weinsaurem Kali. Aus letzterer Lösung scheidet es sich durch Verdünnen mit Wasser grösstentheils wieder aus.

Der weinsaure Kalk findet sich in vielen Pflanzen, besonders in dem Saft der Trauben. Der aus dem gegohrenen Traubensaft abgelagerte Weinstein ist daher stets mit jenem Salz untermengt, oft auch mit Krystallen desselben bedeckt. — Die Zersetzung, welche es durch Gährung erleidet, ist schon Bd. I, S. 778 besprochen. Wenn, wie manche Chemiker annehmen, das Product dieser Gährung (die Pseudoessigsäure, Butteressigsäure) wirklich Propionsäure ist, so lässt sich der Process leicht durch die Aufnahme der Elemente von 1 At. Wasser bei gleichzeitigem reducirendem Einfluss von nascirendem Wasserstoff erklären, im Sinne folgender Gleichung:



$$\underbrace{2\,CaO\,.\,(C_4H_4O_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Weinsaurer Kalk}} + 4H$$

$$= \underbrace{CaO\,.\,(C_4H_5)[C_2O_2]\,O}_{\text{Propionsaurer Kalk}} + \left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_2O_4 + 2\,HO.$$

Saurer weinsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8H_4O_{10}$. Fügt man zu Kalkwasser so viel Weinsäure, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, und dampft sogleich ein, so erhält man das saure Salz in durchsichtigen, Lackmus röthenden, in Wasser schwer löslichen Krystallen. Das Salz bedarf 140 Thle. Wasser von 16° C. zur Lösung, weniger von heissem Wasser. Die Lösung wird nicht durch Am-

moniak, wohl aber durch kohlensaure Alkalien, Oxalsäure und essigsaures Bleioxyd gefällt. — Der saure weinsaure Kalk kommt ebenfalls in den Pflanzen vor und ist von John in den Früchten von *Rhus Typhinum* gefunden.

Von weinsaurem Kali-Kalk und Natron-Kalk existiren mehrere Verbindungen (s. Gmelin, Handbuch der Chemie 4. Aufl. Bd. V, S. 397 ff.)

Weinsaure Magnesia: $2\,MgO\,.\,C_8H_4O_{10} + 8\,HO$. Wird verdünnte Weinsäurelösung mit überschüssiger Magnesia zum Kochen erhitzt, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten und noch mehr nach weiterem Eindampfen die weinsaure Magnesia als Krystallrinde ab. Das Salz besitzt wenig Geschmack, ist in 122 Thln. Wasser von 16° C. löslich, wird auch vom Salmiak leicht gelöst. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}MgO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_8H_4O_{10}$, erhält man aus der mit freier Weinsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes nach dem Eindampfen in farblosen kurzen, sechsseitigen Säulen. Es ist in 52 Thln. Wasser von 16° C. löslich. — Weinsaures Magnesia-Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\MgO\end{matrix}\right\}\,.\,C_8H_4O_{10} + 8\,HO$, erhält man durch Kochen von Weinsteinlösung mit überschüssiger Magnesia. Beim Eindampfen scheiden sich erst kleine Krystalle ab; die Mutterlauge wird bei weiterer Concentration zu einer gummiartigen Masse. — Das Magnesia-Natronsalz: $\left.\begin{matrix}NaO\\MgO\end{matrix}\right\}\,.\,C_8H_4O_{10} + 10\,HO$, krystallisirt beim Eindampfen einer Mischung von Seignettesalz und Chlormagnesium in leicht verwitternden rhombischen Säulen.

Weinsaure Thonerde ist eine gummiartige, süsslich herbe schmeckende, an der Luft nicht zerfliessende, leicht lösliche Masse. In der Lösung dieses Salzes bringen Kali und Ammoniak und auch die kohlensauren Alkalien keine Fällung hervor. Es ist in *Lycopodium clavatum* gefunden.

Weinsaures Thonerde-Kali krystallisirt nicht wie der Alaun, sondern bildet eine amorphe, in Wasser lösliche Masse. Man gewinnt es durch Auflösen von Thonerdehydrat in wässriger Weinsteinlösung und Eindampfen.

Weinsaures Chromoxyd. Wässrige Weinsäure löst Chromoxydhydrat zu einer dunkelgrünen, bei durchfallendem Lichte violettrothen Flüssigkeit, welche Lackmus schwach röthet, durch Alkalien nicht gefällt wird und beim Eindampfen eine dunkelgrüne Salzrinde giebt. Wird eine erhitzte Lösung von saurem chromsaurem Kali mit gepulverter Weinsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange noch auf neuen Zusatz Kohlensäure entweicht (ein Ueberschuss ist zu vermeiden wegen Bildung von Weinstein), so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, welche zu einer schwarzgrünen glasähnlichen Masse eintrocknet. Dieselbe ist in Wasser löslich, und wird daraus durch Alkohol wieder gefällt. Sie hat die Zu-

sammensetzung: $\left.\begin{matrix}KO\\(Cr_2O_2)O\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$. Eine Doppelverbindung dieser Substanz mit 1 At. neutralem weinsaurem Kali gewinnt man durch Zusatz des letzteren Salzes zu der wässrigen Lösung des andern. Sie scheidet sich bei gewisser Concentration in dunkelgrünen Krystallkörnern aus, oder trocknet zu einer schwarzgrünen Masse ein.

Weinsaures Eisenoxydul. Wässrige Weinsäure löst metallisches Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung auf, wobei das gebildete weinsaure Eisenoxydul als weisses Pulver sich ausscheidet. Es ist in Wasser schwer löslich, oxydirt sich beim Erwärmen leicht an der Luft. — Ein ähnliches weisses Krystallpulver fällt beim Vermischen von Eisenvitriollösung mit Weinsäure nieder. — Durch Fällen von Eisenvitriol mit neutralem weinsaurem Kali erhält man ein blassgrünes Pulver, welches sich schon beim Auswaschen stellenweise rothbraun färbt, und von den Alkalien zu einer an der Luft sich rasch oxydirenden Flüssigkeit leicht gelöst wird.

Weinsaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich leicht in wässriger Weinsäure auf, und beim Verdampfen unter 50° C. hinterbleibt eine schmutzig gelbe, amorphe, pulvrige Masse, welche nach der Formel $2Fe_2O_3 . 3C_8H_4O_{10}$ zusammengesetzt sein soll. Beim Kochen fällt unter theilweiser Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul ein basisches Salz nieder. In der Lösung bringen Alkalien keine Fällung hervor, aber durch Schwefelammonium wird alles Eisen als Schwefeleisen niedergeschlagen.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\(Fe_2O_2)O\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$. Digerirt man bei 50° bis 60° C. Eisenoxydhydrat mit Weinstein und Wasser unter Umschütteln 24 bis 36 Stunden lang, und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme zu grosser Oberfläche ausgebreitet, so hinterbleibt jene Verbindung als glänzende, schwarzbraune, bei durchfallendem Licht rubinrothe Schuppen. Beim Erhitzen wird es leicht zersetzt. Es bildet einen Bestandtheil der *Globuli martiales* und des *Tartarus chalybeatus* der Pharmakopöen.

Weinsaures Uranoxydul: $2UO . C_8H_4O_{10} + UO . HO$ (bei 100° C.). Man erhält dieses basische Salz durch Zusatz von Weinsäure zu Einfach-Chloruran als graugrünen Niederschlag. Es löst sich leicht in Salzsäure, wenig in wässriger Weinsäure. Aus ersterer, aber nicht aus letzterer Lösung wird es durch Ammoniak gefällt (Rammelsberg).

Weinsaures Uranoxyd: $2(U_2O_2)O . C_8H_4O_{10} + 2HO$. Durch Auflösen von reinem Uranoxyd in wässriger Weinsäure erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Abdampfen in der Wärme jenes Salz mit 2 At. Krystallwasser absetzt. Durch langsame Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit 8 Atomen Wasser, von denen es 6 Atome bei 150° C. verliert. Die beiden anderen Wasseratome hält es noch bei 200° C. zurück. Die wässrige Lösung wird auch nach Zusatz von Weinsäure durch die Alkalien gefällt.

Weinsaures Zinkoxyd. Zink löst sich in wässriger Weinsäure unter Wasserstoffentwickelung auf, und das gebildete schwer lösliche Zinksalz scheidet sich bald darauf als schweres Pulver aus. Dasselbe fällt auch beim Vermischen löslicher Zinksalze mit Weinsäure aus verdünnter Lösung allmälig in kleinen Krystallen nieder. — Durch Digeriren von Zink oder Zinkoxyd mit Weinstein erhält man weinsaures Zinkoxyd-Kali in klebriger Lösung, welche zu einer gummiartigen Masse eintrocknet.

Das Kobaltsalz ist roth, krystallisirbar; das Kobalt-Kalisalz bildet grosse rhombische Krystalle.

Das Nickelsalz ist in Wasser sehr wenig löslich, und fällt beim Sättigen kochender wässriger Weinsäure mit kohlensaurem Nickeloxydul als zeisiggrünes Krystallpulver nieder. — Das Nickeloxydul-Kalisalz, durch Kochen von kohlensaurem Nickeloxydul mit Weinsteinlösung erhalten, ist eine nicht krystallisirbare, leicht lösliche, gummiartige Verbindung von sehr süssem Geschmack.

Weinsaures Bleioxyd: $2 PbO . C_8 H_4 O_{10}$, fällt beim Vermischen von essigsaurem Bleioxyd und Weinsäure als weisses Krystallpulver nieder. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Salpetersäure und Weinsäure, ferner in weinsaurem Ammoniak, Salmiak und noch anderen Ammoniaksalzen, wie auch in Kalilauge. Durch Kochen mit Bleihyperoxyd wird es zu ameisensaurem Bleioxyd oxydirt.

Weinsaures Kupferoxyd: $2 CuO . C_8 H_4 O_{10} + 6 HO$, fällt beim Vermischen von essigsaurem Kupferoxyd mit Weinsäure, oder von schwefelsaurem Kupferoxyd mit weinsaurem Kali als hellblaues oder hellgrünes krystallinisches Pulver nieder; verliert bei 100° C. sein Krystallwasser und wird grünlich weiss. Es löst sich in 1700 Thln. kaltem und 310 Thln. kochendem Wasser, leicht in Salpetersäure und überschüssiger Weinsäure. Auch von den Alkalien wird es mit blauer Farbe gelöst. Alkohol fällt aus diesen alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Doppelsalze.

Weinsaures Quecksilberoxydul ist ein weisses glänzendes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Säuren leicht lösliches Krystallpulver. Man erhält es durch Fällen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Weinsäure, oder mit neutralem weinsaurem Kali.

Weinsaures Quecksilberoxyd ist ein weisses, leichtes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Säure leicht lösliches Krystallpulver. Man erhält es durch Digeriren von Quecksilberoxyd mit wässriger Weinsäure und Abschlämmen, oder durch Fällen von essigsaurem Quecksilberoxyd mit weinsaurem Natron. — Trägt man von diesem Salz in eine kochende Lösung von neutralem weinsaurem Kali, so lange es sich darin löst, so scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit weinsaures Quecksilberoxyd-Kali in kleinen weissen glänzenden Säulen ab. Die Lösung reagirt sauer.

Weinsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_8 H_4 O_{10}$, fällt beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit Seignettesalz, dem man durch etwas Salpetersäure die schwach alkalische Reaction genommen hat, in

der Kälte als käsiger, nicht krystallinischer Niederschlag zu Boden. Wird dagegen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd auf 80° bis 85° C. erhitzt und mit einer mässig concentrirten heissen Lösung von Seignettesalz versetzt, so lange bis der beim Umschütteln zuerst verschwindende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, so scheidet sich das Silbersalz beim Erkalten in feinen Schuppen ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen blendend weiss sind und metallisch glänzen, wie polirtes Silber. Beim Kochen mit Wasser wird es partiell zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Silber. Auch die Lösung des Salzes in wässrigem Ammoniak setzt beim Kochen Silber, zum Theil als Metallspiegel, ab. Kalilauge scheidet daraus Silberoxyd ab.

Weinsaures Zinnoxydul: $2\,SnO\,.\,C_8\,H_4\,O_{10}$. Zu einer kochenden Lösung von Weinsäure wird so lange von einer concentrirten Auflösung von Zinnoxydulhydrat in Essigsäure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit anfängt Krystalle abzusetzen, deren Menge dann rasch zunimmt. Die Krystalle sind Prismen mit quadratischer Basis. Das Salz ist in Wasser, besonders heissem, löslich, ohne davon zersetzt zu werden. Noch leichter wird es von Weinsäure gelöst. Ammoniak erzeugt in der wässrigen Lösung keinen Niederschlag.

Weinsaures Wismuthoxyd: $2\,Bi\,O_3\,.\,3\,C_8\,H_4\,O_{10} + 12\,HO$, fällt aus einer Mischung heisser concentrirter Lösungen von salpetersaurem Wismuthoxyd und Weinsäure beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen nieder. Dieselben verlieren 10 At. Wasser bei 100° C., die beiden letzten Atome erst bei 160° C. (Schneider).

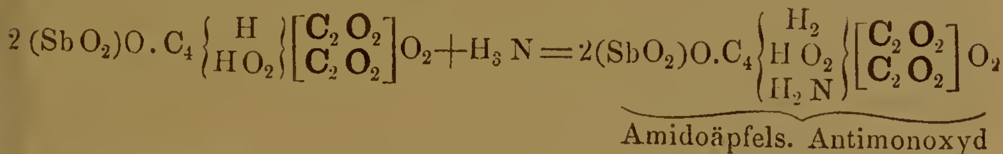
Weinsaures Wismuthoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\(Bi\,O_2)\,O\end{matrix}\right\}.C_8\,H_4\,O_{10}$, bildet sich durch Kochen von Weinstein mit überschüssigem Wismuthoxyd; es setzt sich beim Abdampfen der klaren schwerflüssigen Lösung im Wasserbade als schweres weisses krystallinisches Pulver ab. Dasselbe wird durch Wasser zersetzt, welches eine saure Reaction annimmt, aber kein Wismuth enthält (Schwarzenberg).

Weinsaures Antimonoxyd: $\left.\begin{matrix}(Sb\,O_2)\,O\\(Sb\,O_2)\,O\end{matrix}\right\}.\,C_8\,H_4\,O_{10} + 2\,HO$. Durch Digeriren von Antimonoxyd mit wässriger Weinsäure erhält man ein leicht lösliches, beim Eindampfen in vierseitigen Prismen krystallisirendes Salz, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Die Zusammensetzung dieser Verbindung (vielleicht saures weinsaures Antimonoxyd) ist noch nicht ermittelt. Wird dasselbe in Wasser gelöst und diese Lösung darauf mit Alkohol vermischt, so entsteht alsbald ein weisser körniger Niederschlag von obiger Zusammensetzung. Dieses neutrale weinsaure Antimonoxyd ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in neutralem weinsaurem Kali, womit es sich zu Brechweinstein vereinigt. Es verliert seine beiden Krystallwasseratome bei 100° C. Durch stärkeres Erhitzen auf 190° C. bilden sich aus den Elementen des wasserfreien weinsauren Antimonoxyds 2 Atome Wasser, welche als solches fortgehen.

so dass ein Salz von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)\,O\\(SbO_2)\,O\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_8$ zurückbleibt.

Eine ganz gleiche Veränderung erleiden die interessanten neutralen Antimonsalze der Weinsäure, welche 1 Atom Antimonoxyd und 1 Atom eines anderen einatomigen Metalloxyds als Basen enthalten, als deren Prototyp der Brechweinstein angesehen werden mag. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, aus irgend einem dieser Salze die nach dem Erhitzen darin vorhandene neue Säure: $2\,HO\,.\,C_8H_2O_8 = 2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$, welche augenscheinlich zur Weinsäure in gleicher Beziehung steht, wie die Fumarsäure zur Aepfelsäure, abzuscheiden. In Berührung mit Wasser nehmen die betreffenden Salze sofort wieder die Elemente von 2 Atomen Wasser auf unter Regenerirung der primären weinsauren Verbindungen. Dies geschieht ebenfalls, wenn man die erhitzten Rückstände von weinsaurem Antimonoxyd, Brechweinstein u. a. in absolutem Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem hier aus dem Antimonoxyd und Schwefelwasserstoff neben Schwefelantimon 3 Atome Wasser entstehen, von denen 2 Atome sofort von der neuen Säure assimilirt werden.

Es wäre zu versuchen, ob jene Salzrückstände in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas damit in der Weise direct sich verbinden, dass aus der hypothetischen Säure: $2\,HO\,.\,C_8H_2O_8$, Amidoäpfelsäure wird, nach folgender Gleichung:



$$2\,(SbO_2)O\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 + H_3N = 2(SbO_2)O.C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\H\,O_2\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$$

Amidoäpfels. Antimonoxyd

und ob in gleicher Weise aus der Vereinigung jener Säure mit Salzsäuregas Chloräpfelsäure resultirt. Vielleicht vereinigt sich das Salz direct auch mit 2 Atomen Brom und verwandelt sich in Dibromäpfelsäure.

Ein übersaures Salz von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)\,O\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10} + 2\,HO\,.\,C_8H_4O_{10} + 6\,HO$, erhält man nach Péligot[1]) beim längeren Stehen der zur Syrupconsistenz abgedampften Lösung des Antimonoxyds in Weinsäure in grossen durchsichtigen Krystallen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst an feuchter Luft. Bei 160° C. verlieren die Krystalle 23,1 Proc. = 12 At. Wasser. Das zurückbleibende Salz hat dann die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)\,O\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_8 + C_8H_2O_8$, oder wenn man darin das Antimonoxyd als dreisäurig annehmen darf: $\left.\begin{matrix}SbO_3\\HO\end{matrix}\right\}.2C_8H_2O_8$.

Das weinsaure Antimonoxyd hat grosse Neigung, mit anderen wein-

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 20, S. 289.

sauren Metalloxyden sogenannte Doppelsalze zu bilden, welche in Wirklichkeit aber nicht eigentliche Doppelsalze, sondern neutrale weinsaure Salze sind mit zwei verschiedenen basischen Metalloxyden, deren eines immer das einsäurige Antimonoxyd ist. Aus allen diesen Weinsäureverbindungen wird das Antimonoxyd nicht durch Wasser gefällt, wohl aber durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung als Schwefelantimon niedergeschlagen. Das wichtigste und bekannteste Salz dieser Art ist die unter dem Namen Brechweinstein bekannte Verbindung:


Weinsaures Antimonoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\ HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + HO$

(Brechweinstein, *Tartarus emiticus*, *Tartarus stibiatus*). Dieses sehr wichtige Arzneimittel wurde 1631 von Adrian van Mynsicht entdeckt. Zu seiner Darstellung existirt eine Menge von Vorschriften, welche sämmtlich darin übereinstimmen, dass durch Digeriren einer passenden Antimonverbindung (Antimonoxyd oder ein antimonoxydhaltiges Antimonpräparat) mit saurem weinsaurem Kali, Antimonoxyd dem basischen Wasseratom im Weinstein substituirt wird. Eine dieser Vorschriften, welche die preussische Pharmakopoe giebt, ist folgende. Man kocht 4 Unzen Antimonoxyd mit 5 Unzen gereinigten kalkfreien Weinstein und 4 Pfd. destillirtem Wasser eine Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bringt darauf die Flüssigkeit durch Eindampfen auf etwa 3 Pfund, filtrirt heiss und lässt krystallisiren. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch weiteres Eindampfen noch mehr davon.

Es ist besonders für den medicinischen Gebrauch dieses Präparates nothwendig, dass das dazu verwandte Antimonoxyd arsenfrei sei, wofür ebenfalls viele mehr oder weniger gute Vorschriften gegeben sind. Ein praktisches Verfahren, arsenfreies Antimonoxyd darzustellen, findet sich in Mohr's Commentar zur preussischen Pharmakopoe unter *Stibium oxydatum* ausführlich beschrieben.

Der Brechweinstein krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in meist gut ausgebildeten farblosen und klaren rhombischen Säulen mit vorwaltenden Octaëderflächen. Die Krystalle werden nach einiger Zeit durch oberflächliches Verwittern matt und bekommen ein porcellanartiges Aussehen. Er löst sich in etwa 15 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 2,8 Thln. kochendem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer, durch Alkohol wird daraus das Salz vollständig ausgefällt. Ein kleiner Zusatz von Alkohol zu der verdünnten wässrigen Lösung, welche beim längeren Stehen leicht trübe wird, schützt sie vor Zersetzung. Innerlich genommen, wirkt es stark Brechen erregend.

Der krystallisirte Brechweinstein verliert bei 100° C. sein Krystallwasser leicht und vollständig. Erhitzt man das Salz weiter 12 Stunden lang auf 200° bis 220° C., so gehen noch 2 At. Wasser fort, und es hinterbleibt dann die Verbindung: $SbO_3, KO . C_8H_2O_8$. Offenbar enthält dieses Salz eine neue zweibasische Säure, welche sich von der Weinsäure durch den Mindergehalt der Elemente von 2 Atomen

Wasser unterscheidet und ohne Zweifel identisch ist mit der S. 493 besprochenen Säure, mit welcher das Antimonoxyd nach dem Erhitzen des neutralen weinsauren Antimonoxyds auf 190° C. verbunden bleibt. Seine Zusammensetzung erhält durch die Formel: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\KO\end{matrix}\right\}\cdot C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}\mathbf{C_2O_2}\\\mathbf{C_2O_2}\end{matrix}\right]O_2$ den entsprechenden symbolischen Ausdruck. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die fragliche Säure aus dem erhitzten Brechweinstein abzuscheiden, da sie sofort wieder Wasser bindet und Weinsäure regenerirt.

Bei stärkerem Erhitzen über 300° C. (nach Dumas schon zwischen 235° und 240° C.) bräunt sich das Salz und verbreitet den Geruch nach verbranntem Zucker. Beim Glühen an der Luft verbrennt es unter Verbreitung von Antimonoxyddämpfen und hinterlässt Kohle mit eingemengten Antimonkörnern. Wird es in verschlossenen Gefässen geglüht, so hinterbleibt eine kohlige stark pyrophorische Masse. Dieselbe enthält Antimonkalium. War der Brechweinstein arsenhaltig, so ist dem Antimonkalium noch Arsenkalium beigemengt. Wenn man diese arsenhaltige Masse hernach an offener Luft stärker erhitzt, so glimmt sie fort und giebt besonders beim Anhauchen einen deutlichen Arsengeruch aus. Diese von Wittstock angegebene Probe ist nach Mohr[1]) sehr empfindlich.

Wittstock schlägt vor, die Probe in einem halbkugligen eisernen Löffelchen von ³/₄ Zoll Durchmesser mit angenietetem eisernem Stiele vorzunehmen. Man füllt dasselbe bis zu ²/₃ mit dem zu prüfenden Brechweinstein, bedeckt es mit einem Stückchen Schwarzblech und erhitzt in der Weingeistflamme. Sobald der brenzliche Weinsteingeruch nachlässt, nimmt man das Deckelchen fort und erhitzt stärker. Die schwarze kohlige Masse wird dann grau und giebt bei Arsengehalt deutlichen Arsengeruch.

Viele Metallsalze bewirken in der wässrigen Lösung des Brechweinsteins Fällungen, welche Weinsäure in Verbindung mit Antimonoxyd und dem betreffenden Metalloxyd enthalten.

Schwefelwasserstoff färbt verdünnte Brechweinsteinlösung orangegelb bis braunroth. Nach Zusatz von Säure fällt Dreifach-Schwefelantimon nieder.

Beim Vermischen mit Quecksilberchlorid scheidet sich schon in der Kälte Quecksilberchlorür aus; beim Erhitzen erfolgt diese Reduction vollständig; das Antimonoxyd wird dabei höher oxydirt.

Gerbsäurelösung fällt die nicht zu verdünnte Lösung des Brechweinsteins in dicken gelblich weissen Flocken. Bei etwa 600facher Verdünnung erfolgt die Fällung erst nach Zusatz von Salpetersäure.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure schlagen aus wässriger Brechweinsteinlösung basisch schwefelsaures, salpetersaures oder salz-

---

[1]) Commentar zur Preussischen Pharmakopoe, 2. Aufl. Bd. II, S. 304. Art. *Stibio-Kali tartaricum.*

saures Antimonoxyd nieder. Diese Fällungen werden von überschüssiger Salzsäure und Weinsäure wieder gelöst.

Die Alkalien und kohlensauren Alkalien schlagen Antimonoxyd nieder, welches sich in überschüssigem Alkali wieder löst. Die Fällungen erfolgen in der Kälte mehr oder weniger rasch, besser beim Erhitzen. Aetzammoniak schlägt das Antimonoxyd fast vollständig nieder. Kohlensaures Ammoniak bewirkt keine Fällung. Kalkwasser erzeugt einen Niederschlag von weinsaurem Kalk-Antimonoxyd. Auch der doppelt-kohlensaure Kalk und -Magnesia des Brunnenwassers bewirken in der Kälte nach mehreren Stunden, beim Kochen sofort eine Fällung von Antimonoxyd mit den kohlensauren Erden gemengt.

Verdünnte Brechweinsteinlösung nimmt Jod in ziemlicher Menge auf, durch welches das Antimonoxyd zu Antimonsäure oxydirt wird. Aus einer heissen Lösung von 100 Thln. Brechweinstein in 1000 Thln. Wasser fällen 34 Thle. Jod eine Verbindung von Antimonoxyd und Jodantimon in goldgelben Flittern.

Durch metallisches Eisen wird das Antimon aus wässriger Brechweinsteinlösung vollkommen gefällt.

Saures weinsaures Antimonoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\KO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO . C_8H_4O_{10} + 5HO$ (saurer Brechweinstein). Dampft man die Lösung des Brechweinsteins in heisser wässriger Weinsäure zur Syrupconsistenz ab und lässt langsam erkalten, so scheidet sich dieses saure Salz in klaren schiefen rhombischen Säulen ab (Knapp[1]). Die Krystalle verwittern an der Luft, verlieren bei 100° C. die 5 At. Krystallwasser und werden porcellanartig. Bei höherer Temperatur schmelzen sie zu einem durchsichtigen Gummi. Alkohol schlägt aus der wässrigen Lösung gewöhnlichen Brechweinstein nieder und behält Weinsäure gelöst.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali mit saurem weinsaurem Kali: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\KO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 3\left(\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}\right)$, krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Flüssigkeit, welche die beiden Salze in jenem Aequivalentverhältnisse gelöst enthält, in kleinen perlglänzenden Blättchen. Es ist in Wasser schwer löslich, wird daraus durch Alkohol gefällt (Knapp).

Weinsaures Antimonoxyd-Natron: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\NaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + HO$, wird wie das Kalisalz dargestellt; die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, verlieren bei 220° C. in trocknem Luftstrom 8,4 Proc. Wasser, 3 At. entsprechend.

Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\H_4NO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + HO$.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 32, S. 76.

Wird die durch Kochen von saurem weinsaurem Ammoniak mit Antimonoxyd erhaltene abfiltrirte Lösung durch Eindampfen concentrirt und dann bei 50° bis 60° C. langsam verdunstet, so schiesst jenes Salz, dem Brechweinstein isomorph, an. Es verliert sein Krystallwasser schon bei 70° bis 80° C. Bei schneller Abkühlung der concentrirten Lösung krystallisirt ein Salz mit 5 At. Krystallwasser, und scheidet sich meist als Krystallpulver aus, zuweilen auch in grossen vierseitigen flachen Prismen (Berlin [1]).

Weinsaurer Antimonoxyd-Baryt: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\BaO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}+2HO$, erhält man durch Vermischen von Chlorbaryum mit Brechweinsteinlösung in Krystallblättchen ausgeschieden, welche bei 100° C. das Krystallwasser und bei 250° C. noch zwei weitere Atome Wasser ausgeben. — Das Strontiansalz ist in heissem Wasser fast unlöslich, löslicher, als in kaltem Wasser, in kalter wässriger Lösung von salpetersaurem Strontian, womit es sich zu einem Doppelsalz verbindet, welches bei freiwilliger Verdunstung in grossen Krystallen anschiesst. Wird die kalte Lösung dieses Doppelsalzes auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich der weinsaure Antimonoxyd-Strontian frei von salpetersaurem Strontian in kleinen wasserfreien prismatischen Krystallen aus. — Das Kalksalz ist ebenfalls schwer löslich und wird durch Fällung mit Chlorcalcium erhalten.

Weinsaures Antimonoxyd-Uranoxyd: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\(U_2O_2)O\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}+8HO$, entsteht beim Vermischen kalter wässriger Lösungen von Brechweinstein und salpetersaurem Uranoxyd als hellgelber gallertartiger Niederschlag. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser mit gelber Farbe löslich, beim Erkalten erhält man die Verbindung in gelben, seideglänzenden, strahlig vereinigten Nadeln krystallisirt, bei langsamer Abkühlung auch in grösseren Krystallen. Es verliert im Vacuum über Schwefelsäure 6 At. Krystallwasser. Vier weitere Atome Wasser giebt es beim Erhitzen auf 200° C. aus (Péligot).

Weinsaures Antimonoxyd-Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\PbO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$, fällt beim Vermischen von Brechweinsteinlösung mit essigsaurem Bleioxyd als weisser Niederschlag zu Boden. Die lufttrockne Verbindung enthält 4 At. Wasser, welche sie bei 100° C. ausgiebt. Die aus heisser Lösung gefällte Verbindung ist wasserfrei. Bei 220° bis 230° C. verliert es noch 2 At. Wasser, und es hinterbleibt die Verbindung: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\PbO\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_8$.

Weinsaures Antimonoxyd-Cadmiumoxyd: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\CdO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}+2HO$, weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Die lufttrockne Verbindung verliert 2 At. Wasser bei 100° C., zwei weitere Atome bei 200° C. (Schiff).

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 64, S. 359.

Weinsaures Antimonoxyd-Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)O\\ AgO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, fällt beim Vermischen von Brechweinsteinlösung mit salpetersaurem Silberoxyd wasserfrei mit weisser Farbe nieder. Beim Erhitzen der trocknen Verbindung auf 160° C. gehen unter röthlich gelber Färbung zwei aus den Bestandtheilen der Säure gebildete Wasseratome fort.

Weinsaures Antimonsäure-Kali. Wie das Antimonoxyd löst sich auch die Antimonsäure, besonders das Antimonsäurehydrat, beim Kochen mit Weinstein zu einer gelben, süsslich schmeckenden Flüssigkeit. Die Verbindung, wahrscheinlich nach der Formel: $\left.\begin{matrix}(SbO_4)O\\ KO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, zusammengesetzt, bleibt beim Abdampfen amorph zurück.

Weinsaures Arsenigsäure-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}(AsO_2)O\\ H_4NO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + HO$. Dampft man die durch anhaltendes Kochen von saurem weinsaurem Ammoniak mit arseniger Säure bereitete Lösung ein, so krystallisirt zuerst saures weinsaures Ammoniak mit wenig arseniger Säure aus. Erst die stark concentrirte Flüssigkeit setzt obige Verbindung in grossen, glasglänzenden Krystallen ab, welche schnell verwittern, und bei 100° C. das Krystallwasser nebst etwas Ammoniak vollständig verlieren (Mitscherlich, Werther[1]).

Die entsprechenden Kali- und Natronverbindungen werden auf gleiche Weise dargestellt, krystallisiren aber weniger gut.

Weinsaures Arseniksäure-Kali: $\left.\begin{matrix}(AsO_4)O\\ KO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 5HO$ (Pelouze[2]). Man trägt in die heisse Lösung von 1 Thl. Arseniksäure in 5 bis 6 Thln. Wasser nahezu die äquivalente Menge fein gepulvertes saures weinsaures Kali. Beim Erkalten der klaren Flüssigkeit, noch besser durch Vermischen mit Alkohol, fällt die Verbindung krystallinisch nieder. Sie wird mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie ist in Wasser leicht löslich; aus der Lösung krystallisirt unter Freiwerden von Arsensäure Weinstein aus, was durch überschüssige Arsensäure verhindert wird. Sie verliert ihr Krystallwasser bei 130° C. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung, wobei die Masse sich bräunt und den Geruch nach gebranntem Zucker und Kakodyl verbreitet.

Weinsaures Methyloxyd: $2C_2H_3O . C_8H_4O_{10}$. Darstellung und Eigenschaften dieser von Demondesir[3]) kurz beschriebenen Verbindung sind denen des weinsauren Aethyloxyds (s. d.) sehr ähnlich.

Methyloxydweinsäure[4]): $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$. Man gewinnt sie leicht durch Auflösen von Weinsäure in dem gleichen Gewicht von kochen-

---

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 32, S. 409. — [2]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 6, S. 63. — [3]) Compt. rend. de l'Acad. Bd. 33, S. 227. — [4]) Dumas u. Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 61, S. 200. — Guerin-Varry, daselbst Bd. 62, S. 77. — Dumas u. Piria, daselbst [3] Bd. 5, S. 373.

dem starkem Holzgeist. Setzt sich nach dem Erkalten Weinsäure ab, so fügt man mehr Holzgeist hinzu und kocht von Neuem. Die saure Flüssigkeit wird hernach im Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft und schliesslich über Schwefelsäure zur Krystallisation hingestellt. Sie krystallisirt bis auf den letzten Tropfen in farb- und geruchlosen geraden Säulen von saurem Geschmack.

Die krystallisirte Methyloxydweinsäure wird an der Luft wenig feucht, löst sich leicht und unverändert in Wasser, Alkohol und Holzgeist, wenig in Aether. Sie brennt mit leuchtender Flamme. Die wässrige Lösung wird beim Kochen in Weinsäure und Holzgeist zersetzt. Von ihren Salzen sind folgende untersucht.

Methyloxydweinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\KO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10} + HO$. Die durch Fällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhaltene Lösung wird zum Syrup eingedampft, derselbe mit heissem gewöhnlichem Alkohol ausgezogen und das Filtrat zur Verdunstung hingestellt; das Salz krystallisirt daraus in farblosen rechtwinkligen Prismen, welche im Vacuum über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren. Es ist in wasserfreiem Holzgeist und Alkohol unlöslich.

Das Natronsalz ist in Wasser viel weniger löslich, und fällt beim Vermischen der Säure mit Natronlauge als körniger Niederschlag zu Boden.

Methyloxydweinsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\BaO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10} + HO$. Man sättigt die rohe Säure mit kohlensaurem Baryt und lässt das Filtrat langsam verdunsten. Es schiesst in glänzenden, zweiflächig zugespitzten geraden Säulen an. Durch Abdampfen in der Wärme entsteht ein nicht krystallisirender Syrup. Beim Kochen der Lösung fällt weinsaurer Baryt nieder. Das Salz ist in Holzgeist und Alkohol unlöslich; es erleidet im trocknen Zustande schon bei 150° C. eine Zersetzung, und giebt ein nach Knoblauch riechendes Destillat, ein Gemenge von Wasser, Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und einer beim Verdunsten krystallinisch zurückbleibenden Substanz von unbekannter Zusammensetzung.

Das Bleisalz fällt beim Vermischen der Säure mit essigsaurem Bleioxyd als flockiger Niederschlag zu Boden, welcher bei überschüssiger Säure krystallinisch wird.

Das Silbersalz ist ein weisser flockiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Weinsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_8H_4O_{10}$. Man erhält es durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Weinsäure. Die durch Erhitzen von einem grossen Theil der überschüssigen Salzsäure befreite Flüssigkeit wird mit wässrigem kohlensaurem Natron neutralisirt, und der gebildete Weinsäureäther durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Diese ätherische Lösung wird durch Erwärmen vom Aether,

Alkohol und Wasser befreit, und durch nochmaliges Auflösen in Aether und Verdunsten gereinigt.

Das weinsaure Aethyloxyd ist eine farblose, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, es lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Durch Behandlung mit alkoholischer Ammoniaklösung entsteht zunächst tartraminsaures Aethyloxyd und bei fortgesetzter Einwirkung zuletzt Tartramid.

Aetherweinsäure[1]): $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$. Sie bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine Auflösung von Weinsäure in Alkohol längere Zeit sich überlässt, viel rascher beim Erwärmen derselben. Man löst am besten durch Erhitzen auf 65° bis 70° C. Weinsäure in absolutem Alkohol bis zur Sättigung, hält die Lösung mehrere Stunden auf dieser Temperatur, verdünnt darauf mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt. Die abfiltrirte Lösung des ätherweinsauren Baryts, welche beim Eindampfen meist noch etwas weinsauren Baryt absetzt, wird davon abermals getrennt und nach gehöriger Verdünnung des Baryts möglichst genau durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit setzt beim Eindampfen, zuletzt über Schwefelsäure im Vacuum, Aetherweinsäure in weissen rhombischen Prismen ab. Die Mutterlauge trocknet zuletzt zu einer farblosen Masse ein von derselben Zusammensetzung.

Die krystallisirte Aetherweinsäure besitzt einen süsslich sauren Geschmack, viel weniger stark als die Weinsäure, ist geruchlos, in Alkohol und Wasser leicht löslich, an der Luft zerfliesslich, in Aether unlöslich. Sie schmilzt bei 90° C. zu einer syrupdicken Flüssigkeit und fängt bei 140° C. an zersetzt zu werden. Bei 165° C. geräth sie vollständig ins Kochen. Die wässrige Lösung lässt sich bei gelinder Wärme unverändert eindampfen, aber beim Kochen wird sie zersetzt in Alkohol und Weinsäure. Sie wirkt auf das polarisirte Licht noch weit stärker als die Weinsäure. Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf.

Aetherweinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}+HO$, erhält man aus dem Barytsalz durch Fällen mit schwefelsaurem Kali in geringem Ueberschuss, Eindampfen der abfiltrirten Lösung zur Syrupconsistenz und Ausziehen mit heissem Alkohol. Beim Erkalten oder Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz in farblosen rhombischen Säulen. Es verliert sein Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure, schmilzt bei 205° C.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in feinen seideglänzenden Blättchen.

---

[1]) Tromsdorff, dessen Journal Bd. 24, S. 1 u. 11. — Guerin-Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 62, S. 57; auch in Annalen der Chemie Bd. 22, S. 257, und Journal für prakt. Chemie Bd. 9, S. 361.

Aetherweinsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO$. Wird die durch Neutralisiren der rohen Säure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Lösung langsam verdampft und der zuerst sich ausscheidende weinsaure Baryt entfernt, so krystallisirt das Salz in grossen Prismen oder perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln. Es ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Holzgeist unlöslich.

Aetherweinsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\CaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 5HO$, krystallisirt in langen dünnen Prismen, welche bei 100° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen und dasselbe ausgeben.

Die wässrige Lösung der Säure bewirkt in Kalkwasser anfangs eine Trübung durch Ausscheidung eines basischen Salzes.

Das Zinksalz, durch Auflösen von Zink in der Säure erhalten, krystallisirt in farblosen rectangulären Säulen. — Das Bleisalz fällt beim Vermischen der Säurelösung mit essigsaurem Bleioxyd in weissen perlmutterglänzenden Krystallnadeln nieder. Es ist in Wasser schwer löslich.

Aetherweinsaures Kupferoxyd: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\CuO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 6HO$, schiesst aus der Lösung des Oxyds in der warmen wässrigen Säure in blauen seideglänzenden, an der Luft verwitternden Nadeln an.

Aetherweinsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\AgO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, setzt sich beim Vermischen concentrirter Lösungen des Kalisalzes und von salpetersaurem Silberoxyd in kleinen farblosen Krystallnadeln ab. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und bei 50° C. getrocknet. Am Licht färbt er sich erst rosenroth, dann immer dunkler. Bei 100° C. erleidet das Salz auch unter Wasser Zersetzung.

Amyloxydweinsäure[1]): $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$. Nach Breunlin erhält man diese Verbindung durch mehrtägiges Digeriren einer Mischung von 88 Thln. Amylalkohol mit 150 Thln. Weinsäure auf 130° C. Die Weinsäure löst sich dabei allmälig in dem Amylalkohol auf, dessen Geruch zuletzt verschwindet. Die resultirende syrupartige, gelblich gefärbte Flüssigkeit erstarrt bei langsamem Erkalten zu warzenförmigen schmierigen Krystallen. Diese Verbindung riecht kaum nach Fuselöl, hat einen sehr bittern Geschmack und wird bei gelinder Erwärmung flüssig. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, sehr wenig in Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird die Säure durch mehr Wasser in öligen Tropfen wieder abgeschieden.

Amyloxydweinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\KO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO$, hinterbleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung als weisse krystallinische

---

[1]) Balard, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 12, S. 309. — Breunlin, Annalen der Chemie Bd. 91, S. 314.

Masse, löst sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser aber leicht. Es ist durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Bei 100⁰ C. verliert es sein Krystallwasser und wird fettglänzend.

Amyloxydweinsaures Natron: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ NaO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, ist leicht löslich in Wasser und setzt sich beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in warzenförmigen weichen Krystallen ab. Es zersetzt sich schon bei 100⁰ C. und ist schwer umzukrystallisiren.

Amyloxydweinsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ BaO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO$. Wird wässrige Amyloxydweinsäure unter Erwärmen mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man das Barytsalz theils in wässriger Lösung, theils in unlöslicher Form. Die in Wasser unlösliche Verbindung ist, mit kohlensaurem und weinsaurem Baryt gemengt, in dem dicken zähen Schaum enthalten, welcher nach der Neutralisation über der wässrigen Lösung steht, und kann nach dem Auswaschen desselben mit Wasser durch heissen Alkohol ausgezogen werden. Sie wird aus dieser Alkohollösung durch Wasser wieder gefällt als weisse amorphe Flocken, welche bei 100⁰ C. zu einer harzigen Masse zusammenschmelzen; sie ist nach dem Trocknen wasserfrei. Durch Verdunstung der alkoholischen Lösung ist sie ebenfalls nicht krystallisirt zu erhalten.

Das lösliche Salz ist in der bei Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt gewonnenen wässrigen Lösung enthalten; es krystallisirt daraus nach dem Abdampfen in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen, welche schon bei 100⁰ C. zersetzt werden, bei gelinderer Wärme Fettglanz annehmen und matt werden. Beide Modificationen haben gleiche Zusammensetzung.

Amyloxydweinsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ CaO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$. Wird das unlösliche wasserfreie Barytsalz in alkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, darauf die abfiltrirte Lösung unter allmäligem Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und das Filtrat zuerst im Wasserbade, hernach über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich das Kalksalz allmälig als krümliche, bei 100⁰ C. beständige Masse aus.

Amyloxydweinsaures Bleioxyd, basisches: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ PbO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + PbO$, fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisser voluminöser Niederschlag zu Boden.

Amyloxydweinsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ AgO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, scheidet sich beim Erkalten der heiss gemischten concentrirten Lösungen des Kalisalzes und von salpetersaurem Silberoxyd in diamantglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln aus.

Von den Abkömmlingen der Weinsäure ist bislang nur die

Dinitroweinsäure

bekannt. Diese nach dem S. 395 beschriebenen Verfahren dargestellte Säure hat nach Dessaignes[1]) die Zusammensetzung: $2HO.C_8H_2N_2O_{18} = 2HO.C_4 \left\{ \begin{matrix} (HO_2)_2 \\ (NO_4)_2 \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2$.
Sie löst sich leicht und ohne Zersetzung in absolutem Alkohol und wird bei freiwilligem Verdunsten in einer flachen Schale in ziemlich grossen Prismen krystallisirt erhalten. Im Vacuum getrocknet, haben die Krystalle die obige Zusammensetzung. Sie ist optisch wirksam, wie die Weinsäure (Chautard).

Ueber ihr chemisches Verhalten hat Dessaignes noch mitgetheilt[2]), dass ihre Auflösung in Ammoniak beim Erwärmen mit Schwefelammonium unter Aufbrausen und reichlicher Ausscheidung von Schwefel zersetzt wird, wobei weinsaures Ammoniak entstehen soll. Bei normalem Verlauf dieser Reaction hätte nicht Weinsäure, sondern Diamidoweinsäure resultiren müssen. Vielleicht ist die gefundene Weinsäure der Nitroverbindung noch beigemengt gewesen.

Die reine Dinitroweinsäure erzeugt mit essigsaurem Kali, gleichfalls mit Ammoniak bei allmäligem Zusatz, einen reichlichen krystallinischen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd und essigsaurer Kalk werden anfangs nicht dadurch gefällt, aber nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle aus. Salpetersaures Quecksilberoxydul und basisch essigsaures Blei geben einen flockigen Niederschlag. Neutrales essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, schwefelsaure Magnesia und salpetersaures Kupferoxyd werden nicht dadurch gefällt.

Das neutrale Ammoniaksalz erhält man in Lösung durch Neutralisation der reinen Säurelösung mit Ammoniak bei 0° C. Fügt man darauf dieser Lösung die gleiche Menge Dinitroweinsäure zu, so setzt sich saures dinitroweinsaures Ammoniak: $\left. \begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix} \right\} . C_8H_2(NO_4)_2O_{10}$, in glänzenden Krystallen ab.

Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid und Eisenchlorid, schwach auch essigsaures Blei und essigsauren Kalk.

Das Silbersalz verändert sich unter Wasser und muss daher rasch ausgewaschen werden. Stark zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuum getrocknet, fand es Dessaignes nach der Formel: $2AgO.C_8H_2(NO_4)_2O_{10} + 2HO$ zusammengesetzt.

---

[1]) Journal de Pharm. [3] Bd. 32, S. 45. — [2]) Compt. rend. Bd. 34, S. 731; und Annalen der Chemie Bd. 82, S. 362.

Tartraminsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_8H_6NO_9 = HO.C_4 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}\right\} H_2N,O.$

Leitet man einen Strom von Ammoniakgas über mit Alkohol befeuchtete Tartrelsäure, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere Alkohol ist, und deren untere tartraminsaures Ammoniak enthält (Laurent[1]). Dieses Salz ist in Alkohol unlöslich, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Beim Erwärmen verliert es Wasser und wird undeutlich krystallinisch.

In einer wässrigen Lösung bewirkt Chlorcalcium keine Fällung; fügt man aber hernach Alkohol hinzu, so entsteht ein reichlicher, beim Erhitzen zusammenballender Niederschlag. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird das Salz in sauren weinsauren Kalk und Ammoniak zerlegt. — Es ist übrigens zu bemerken, dass Laurent's Kalk- und Stickstoffbestimmung nicht gut mit der berechneten Zusammensetzung des tartraminsauren Kalks übereinstimmen.

Tartraminsaures Aethyloxyd[2]): $C_4H_5O . C_8H_6NO_9$ (Tartramethan), entsteht durch kurzes Digeriren von weinsaurem Aethyloxyd mit alkoholischer Ammoniaklösung, wobei es sich in rhombischen Krystallen ausscheidet. Die Krystalle zeigen sich in zwei Formen, welche sich wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten, je nachdem man zu ihrer Darstellung rechts drehende Weinsäure oder die links drehende Antiweinsäure (s. d.) benutzt hat (Pasteur[3]).

Durch vorsichtige Behandlung mit wässriger Kalilauge soll es in Alkohol und tartraminsaures Kali zerfallen. Bei länger andauernder Einwirkung von Ammoniak verwandelt es sich in Tartramid.

Isomerische Modificationen der Weinsäure.

Wie schon oben erwähnt, existiren mehrere isomerische Modificationen der Weinsäure, von denen zwei, die Metaweinsäure und Isoweinsäure, durch Erhitzen der Weinsäure entstehen. Dahin gehören ferner die linksdrehende Weinsäure, die Antiweinsäure, die inactive, in Weinsäure und Antiweinsäure spaltbare Traubensäure, und endlich eine inactive, nicht in zwei Componenten zerlegbare Säure.

Metaweinsäure.

Zusammensetzung: $2\,HO . C_8H_4O_{10}$. — Die Metaweinsäure[4]) entsteht durch Erhitzen der Weinsäure auf 170° bis 180° C., wobei letztere,

---

[1]) Compt. rend. des trav. de Chim. 1845. p. 153. — Annalen der Chemie Bd. 60, S. 331. — [2]) Demondesir, Compt. rend. de l'Acad. Bd. 33, S. 229. — [3]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 38, S. 454. — [4]) Laurent u. Gerhardt, Compt. rend. des traveaux de Chim., 1849, S. 1 und 97.

ohne an Gewicht zu verlieren, schmilzt. Am besten wendet man kleine Quantitäten fein gepulverter und zuvor im Wasserbade getrockneter Weinsäure an und erhitzt sie allmälig im Oelbade bis zum Schmelzen. Wenn die Masse flüssig ist, was zwischen 170° und 180° C. in wenigen Augenblicken geschieht, nimmt man sie sofort aus dem Oelbade und lässt sie erkalten, da bei länger fortgesetztem Erhitzen die Verbindung eine weitere Veränderung erfährt und zunächst in Isoweinsäure, dann unter Wasserverlust in Tartrelsäure übergeht.

Jenes Product, die Metaweinsäure, ist eine durchsichtige, sehr zerfliessliche gummöse Masse, welche bei abermaligem gelindem Erhitzen ihre glasige Beschaffenheit zum Theil verliert und krystallinisch wird. Sie dreht die Polarisationsebene in demselben Sinne wie die Weinsäure.

Ihre Salze unterscheiden sich ebenfalls besonders durch ihre grössere Löslichkeit von den entsprechenden weinsauren Salzen. Durch Kochen ihrer wässrigen Lösungen verwandeln sie sich in weinsaure Salze. Auch nach längerem Stehen der concentrirten Lösungen einiger Salze bei gewöhnlicher Temperatur der Luft geht diese Umwandlung vor sich.

Saures metaweinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$. Fügt man zu einer concentrirten Lösung der Metaweinsäure Kalilauge in zur Neutralisation nicht genügender Menge, so fällt das saure Salz nach wenigen Augenblicken krystallinisch nieder. Es wird durch Waschen erst mit alkoholhaltigem Wasser, dann mit Alkohol gereinigt. Es unterscheidet sich von dem sauren weinsauren Kali sowohl durch die Krystallform wie besonders durch seine viel grössere Löslichkeit. Durch Kochen der wässrigen Lösung verwandelt es sich in saures weinsaures Kali.

Wird die Metaweinsäure durch Kali neutralisirt und die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das neutrale metaweinsaure Kali als klare ölartige Flüssigkeit ab, woraus allmälig neutrales weinsaures Kali krystallinisch sich absetzt.

Saures metaweinsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$. Seine Eigenschaften, Entstehungsweise und sein Verhalten sind denen des sauren Kalisalzes ganz ähnlich. Es ist ebenfalls in Wasser weit löslicher als das saure weinsaure Ammoniak und krystallisirt in spindelförmig vereinigten kleinen Nadeln, wogegen letzteres Salz sich in glänzenden mikroskopischen Blättchen oder in sechsseitigen länglichen Tafeln abscheidet. Es lässt sich bei gelinder Wärme aus Wasser umkrystallisiren, beim Kochen mit Wasser aber geht es in weinsaures Salz über. Von letzterem unterscheidet es sich noch dadurch, dass es mit Chlorcalcium keine Fällung erzeugt. Auch das neutrale metaweinsaure Ammoniak fällt die Kalksalze nur aus concentrirten Lösungen, und auch dann nur langsam.

Metaweinsaurer Baryt: $2\,BaO.C_8H_4O_{10} + 2\,HO$, fällt beim

Vermischen des neutralen Ammoniaksalzes mit Chlorbaryumlösung nieder. Es behält noch bei 160° C. sein Krystallwasser zurück.

Metaweinsaurer Kalk: $2 CaO . C_8 H_4 O_{10} + 8 HO$, ist, wie schon vorhin erwähnt, in Wasser viel löslicher als der weinsaure Kalk; er fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des neutralen Ammoniaksalzes und von Chlorcalcium (aus verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit) nieder. Das saure Ammoniaksalz fällt Chlorcalcium gar nicht. Der zuweilen anfangs flockige Niederschlag wird bald körnig krystallinisch, zeigt sich aber unter dem Mikroskop ganz verschieden vom weinsauren Kalk. Das Salz verliert, bis auf 160° C. ezhitzt, 6 At. Krystallwasser, die beiden letzten Atome erst bei 240° C. Beim Kochen mit Wasser geht es in weinsauren Kalk über. Es löst sich in reichlicher Menge in Wasser, welches eine kleine Menge Salpetersäure oder Salzsäure enthält, selbst in der Kälte, und scheidet sich nach Neutralisirung mit Ammoniak nach einiger Zeit unverändert wieder aus. Das bei 220° C. getrocknete Salz dagegen setzt bei gleicher Behandlung weinsauren Kalk ab.

Isoweinsäure.

Ist früher von Fremy[1]) Tartralsäure genannt. Der Name Isoweinsäure ist der Verbindung von Laurent und Gerhardt gegeben. Ihre Beobachtungen, welche hier vorzugsweise berücksichtigt sind, weichen mehrfach von denen Fremy's ab.

Zusammensetzung: $HO . C_8 H_5 O_{11}$ (?). Die Isoweinsäure ist, wie es scheint, eine einbasische Säure, ihre neutralen Salze haben die nämliche empirische Zusammensetzung wie die sauren weinsauren Salze. Welche ihre näheren Bestandtheile sein mögen, darüber lässt sich zur Zeit kaum eine Vermuthung aussprechen.

Sie ist unkrystallisirbar, sehr zerfliesslich, schmeckt etwas weniger sauer als die Weinsäure, und unterscheidet sich von der Weinsäure, Metaweinsäure und Tartrelsäure noch besonders dadurch, dass ihr Kalksalz selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist.

Sie bildet sich zugleich mit der Metaweinsäure (s. d.) beim Erhitzen der trocknen Weinsäure bis zum Schmelzen, und zwar in desto reichlicherer Menge, je länger man die geschmolzene Masse auf der Temperatur von 180° bis 200° C. erhält. Wenn man die Weinsäure einige Zeit über ihren Schmelzpunkt hinaus bis zum Sieden erhitzt, ohne sie sich aufblähen zu lassen, das Product in Wasser löst und mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, so erhält man neben einem zähen unlöslichen Salze (tartrelsaurer Kalk) leicht löslichen isoweinsauren Kalk, jedoch noch mit metaweinsauren Kalk verunreinigt.

---

[1]) Fremy, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 68, S. 353; auch in Annalen der Chemie Bd. 29, S. 142. — Laurent u. Gerhardt, Compt. rend. des traveaux de Chimie, 1849, S. 6 u. 105.

Rein gewinnt man die isoweinsauren Verbindungen nach Laurent und Gerhardt nur aus der Tartrelsäure (s. d.). Wird die rohe Tartrelsäure in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gesättigt und dann mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalk vermischt, so entsteht kein Niederschlag. Fügt man aber dieser Mischung unter beständigem Umrühren tropfenweise Alkohol hinzu, so fällt isoweinsaurer Kalk als dickes, durchsichtiges, kaum gefärbtes Oel nieder. Man darf hierbei nicht zu viel Alkohol auf einmal zugiessen, weil das Salz sich dann in Flocken ausscheiden würde, welche sich nicht wieder vereinigen, und sich beim Auswaschen auf dem Filter theilweise zersetzen. Auch darf nicht Alles durch Alkohol ausgefällt werden.

Das durch Alkohol gefällte Oel wird nach dem Abgiessen der darüberstehenden wässrigen Flüssigkeit aufs Neue mit Alkohol versetzt und mit einem Spatel durchgeknetet. Nach einigen Augenblicken gesteht es dann plötzlich zu einer scheinbar krystallinischen Masse. Dieselbe wird noch mehrmals mit Alkohol durchgerührt und abgespült, und durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrocknet. Jene Operationen müssen möglichst rasch, binnen wenigen Minuten ausgeführt sein.

Dieser Körper ist reiner isoweinsaurer Kalk. Laurent und Gerhardt haben indessen die freie Säure daraus nicht dargestellt.

Die isoweinsauren Salze verwandeln sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen in saure metaweinsaure oder weinsaure Verbindungen, mit welchen sie gleiche Zusammensetzung haben.

Isoweinsaures Kali: $KO . C_8H_5O_{11}$, fällt als Oel nieder, wenn man die wässrige Lösung der Tartrelsäure kalt mit alkoholischer Kalilauge in geringem Ueberschuss versetzt. Es wird durch Waschen mit Alkohol gereinigt; ist unkrystallisirbar, zerfliesslich, und verwandelt sich bei gelinder Wärme allmälig partiell in das isomere metaweinsaure Kali.

Das Ammoniaksalz gleicht dem vorigen ganz und gar. Bei gelindem Erwärmen gesteht die syrupartige Verbindung allmälig zu einer festen Masse von dem isomeren sauren metaweinsauren Ammoniak.

Das Kalksalz: $CaO . C_8H_5O_{11}$, dessen Darstellung vorhin beschrieben ist, verliert bei 160°C. kein Wasser. Es löst sich, auch nach dem Erhitzen auf 150° C., sehr leicht in Wasser, und hinterlässt kaum eine Spur von metaweinsaurem Kalk. In Alkohol ist es unlöslich, und wird dadurch aus wässriger Lösung leicht gefällt. Die wässrige Lösung wird beim Kochen sauer durch Bildung von saurem metaweinsaurem Kalk, welcher sich krystallinisch absetzt.

Das Bleisalz fällt beim Vermischen der Lösung des reinen Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisser unlöslicher Niederschlag zu Boden; wird schon beim Auswaschen rasch verändert.

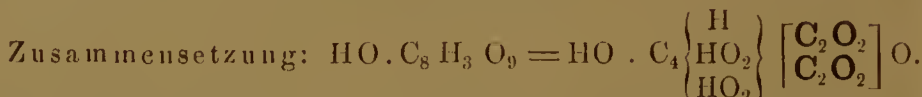
Das Kupfersalz: $CuO . C_8H_5O_{11}$. Die Lösung des Ammoniaksalzes wird nicht durch essigsaures oder schwefelsaures Kupferoxyd gefällt; aber auf nachherigen Zusatz von Alkohol fällt das isoweinsaure

Kupferoxyd als grünliche zähe Masse nieder, welche, mit Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet, die angegebene Zusammensetzung hat. Das Salz verliert bei 150° C. kein Wasser.

Das Silbersalz fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd mit weisser Farbe nieder; ist in viel Wasser löslich.

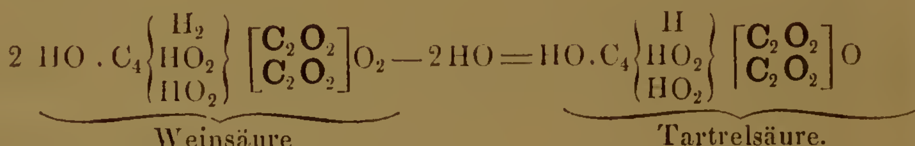
Tartrelsäure.

Von Laurent und Gerhardt Isotartridsäure genannt, auch als lösliche wasserfreie Weinsäure bezeichnet.



Zusammensetzung: $HO.C_8H_3O_9 = HO.C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O.$

Die Tartrelsäure[1]), welche beim Erhitzen der Weinsäure bis zum Aufblähen unter Verlust von Wasser entsteht, ist eine einbasische Säure, und lässt sich als Dicarbonsäure betrachten, worin drei der vier extraradicalen Sauerstoffatome durch das dreiatomige Radical: $C_4H_3O_4$ (Dioxyvinyl?) ergänzt sind. Ihre Beziehung zur Weinsäure erhellt aus folgender Gleichung:



$$\underbrace{2\,HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Weinsäure}} - 2\,HO = \underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O}_{\text{Tartrelsäure.}}$$

Die Tartrelsäure entsteht, wenn man Weinsäure in einem Schälchen auf freiem Feuer rasch und so lange erhitzt, bis sich dieselbe in eine schwammige Masse verwandelt hat. Sie ist gelblich gefärbt, sehr leicht in Wasser wie in Alkohol löslich und sogar zerfliesslich. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Dieselbe verwandelt sich beim Kochen unter Aufnahme von Wasser zunächst in Metaweinsäure und schliesslich in Weinsäure. — Wässrige Alkalien verwandeln die Tartrelsäure sofort in Isoweinsäure.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der festen Tartrelsäure beim Erhitzen auf 180° C. Wird sie auf dieser Temperatur, welche niedriger ist, als diejenige, bei welcher sie sich aus der Weinsäure gebildet hat, eine Zeitlang erhalten, so verwandelt sie sich, ohne an Gewicht zu verlieren, in eine unlösliche isomere Verbindung.

Beim Erhitzen mit überschüssiger Bleiglätte wird Wasser gebildet, und es erzeugt sich, wie es scheint, ein Salz von der Zusammensetzung: $2PbO.C_8H_2O_8$, dessen Säure mit derjenigen gleich zusammengesetzt

---

[1]) Fremy, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 68, S. 372; auch in Annalen der Chemie, Bd. 29, S. 152. — Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des traveaux de Chimie 1849. S. 9 und 101; auch in Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 356.

sein würde, welche durch Erhitzen des Brechweinsteins entsteht (vergl. S. 495).

Die tartrelsauren Salze werden durch Eintragen der wässrigen Säurelösung in die Lösung der betreffenden essigsauren Verbindung dargestellt, welche letztere immer im Ueberschuss vorhanden sein muss, weil die Salze durch die freie Tartrelsäure eine Umwandlung erleiden.

Tartrelsaurer Baryt: $BaO \cdot C_8 H_3 O_9$, fällt beim Eintröpfeln der wässrigen Tartrelsäure in essigsaure Barytlösung unter beständigem Umrühren als unlösliche syrupartige Masse nieder, wird auch von Alkohol nicht gelöst. Beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich in metaweinsaures oder weinsaures Salz und freie Säure.

Das Strontiansalz: $SrO \cdot C_8 H_3 O_9$, ist dem Barytsalz ganz ähnlich.

Das Kalksalz: $CaO \cdot C_8 H_3 O_9$, auf gleiche Weise wie die Barytverbindung dargestellt, ist ebenfalls syrupartig. Durch rasches Auswaschen mit Alkohol wird es fest. Es ist in Wasser so unlöslich, dass in einer sehr verdünnten Lösung von essigsaurem Kalk, welche durch neutrales weinsaures Ammoniak nicht mehr getrübt wird, Tartrelsäure noch eine Trübung hervorbringt.

Das Bleisalz: $PbO \cdot C_8 H_3 O_9$, durch wässrige Tartrelsäure aus essigsaurem Bleioxyd gefällt, ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Der Niederschlag erfährt leicht schon beim Auswaschen mit Alkohol eine Zersetzung in weinsaures Bleioxyd und Metaweinsäure.

Unlösliche Modification der Tartrelsäure: $C_8 H_4 O_{10}$, von manchen Chemikern auch als unlösliches Weinsäureanhydrid angesprochen, bildet sich, wenn man frisch bereitete Tartrelsäure einige Zeit auf 150° C. erhitzt. Am zweckmässigsten stellt man sie nach Laurent und Gerhardt[1]) auf die Weise dar, dass man gegen 20 Grm. gepulverte Weinsäure in einer Schale auf freiem Kohlenfeuer erhitzt, so dass sie binnen 4 bis 5 Minuten aus dem geschmolzenen Zustand in den aufgeblähten übergeht, und darauf das Product, die lösliche Tartrelsäure, noch kurze Zeit in einem Luft- oder Oelbade auf 150° C. erhitzt. Sie ist durch dieses kurze Erhitzen nun grösstentheils unlöslich geworden; sie wird durch Waschen mit Wasser, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt, und Auspressen zwischen Fliesspapier gereinigt, worauf man sie schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure (nicht durch Erwärmen) trocknet.

Sie ist ein weisses, bei zu langem Erhitzen gelbliches Pulver von sehr schwach saurem Geschmack, in kaltem Wasser unlöslich, verwandelt sich jedoch damit allmälig, beim Kochen sofort, erst in lösliche Tartrelsäure, dann in Isoweinsäure und zuletzt in Weinsäure. Dieselbe Umwandlung bewirkt sehr rasch auch wässrige Kalilauge. Sie ist in Alkohol und Aether ebenfalls unlöslich. Sie absorbirt unter Wärmeentwickelung Ammoniakgas.

---

[1]) a. a. O.

Antiweinsäure.

Auch Linksweinsäure[1]) genannt. Sie hat die nämliche Zusammensetzung wie die Weinsäure, und stimmt in den meisten Eigenschaften mit derselben überein.

Es wurde schon S. 476 besprochen, dass das traubensaure Natron-Ammoniak (auch das Kali-Natronsalz) beim Abdampfen der wässrigen Lösung zweierlei Krystalle giebt mit hemiëdrischen Flächen, von denen die eine Art diese Flächen rechts, die andere links besitzt, so dass die einen genau das Spiegelbild der andern sind. Während die wässrige Lösung der Krystalle der ersteren Art, welche aus weinsaurem Natron-Ammoniak bestehen, das polarisirte Licht rechts dreht, bewirken die Krystalle der zweiten Art in wässriger Lösung eine Rotation nach links; sie sind antiweinsaures Natron-Ammoniak.

Werden diese Krystalle mit einer Pincette einzeln sorgsam ausgesucht, und umkrystallisirt, so erhält man nur homogene Krystalle von linksdrehendem antiweinsaurem Salz.

Die Gewinnung der Antiweinsäure aus dieser Verbindung geschieht am besten auf die Weise, dass man durch Fällen mit salpetersaurem Bleioxyd das unlösliche Bleisalz darstellt und dieses mit verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme zersetzt. Die aus der eingedampften Lösung in sehr schönen grossen Krystallen anschiessende Antiweinsäure allein unterscheidet sich von der Weinsäure nur wenig, hauptsächlich durch die S. 474 besprochene verschiedene Art der Hemiëdrie ihrer Krystalle und dadurch, dass ihre wässrige Lösung das polarisirte Licht eben so stark links dreht, wie die Weinsäure dasselbe nach rechts ablenkt, ausserdem auch noch dadurch, dass beim Erkalten der erwärmten Krystalle die positive Elektricität auf der linken Seite auftritt, während sie sich bei den Krystallen der Weinsäure auf der rechten Seite einstellt. Im Uebrigen sind die Krystallgestalt, specifisches Gewicht, Löslichkeit und andere Eigenschaften die nämlichen, wie bei der Weinsäure.

Dasselbe gilt von den antiweinsauren Salzen, so weit dieselben genauer untersucht sind.

Antiweinsaures Ammoniak: $2\,H_4NO\,.\,C_8H_4O_{10}$, krystallisirt ebenso wie das neutrale weinsaure Salz, nur mit entgegengesetzter Hemiëdrie. Seine wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene eben so stark links, wie die weinsaure Verbindung rechts. Aus der mit Ammoniak stark übersättigten Lösung schiessen zuweilen unregelmässige Tetraëder an, welche beim Herausnehmen aus der Mutterlauge im Innern undurchsichtig werden.

Antiweinsaures Natron-Ammoniak krystallisirt in rhombi-

---

[1]) Pasteur, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 24, S. 442; Bd. 28, S. 56; Bd. 38, S. 437.

sehen Säulen (Fig. 4 S. 176) mit links hemiëdrischen Flächen. Seine Darstellung aus der Traubensäure ist S. 510 besprochen.

Antiweinsaures Kali-Natron ist mit dem vorigen Salze und, abgesehen von den entgegengesetzt hemiëdrischen Flächen, auch mit dem Seignettesalz (s. d. S. 486) isomorph.

Antiweinsaurer Kalk: $2 CaO . C_8 H_4 O_{10} + 8 HO$, setzt sich beim Vermischen eines der vorigen Salze mit verdünnter Chlorcalciumlösung nach einiger Zeit in glänzenden harten, geraden rhombischen Säulen ab, welche durch homoëdrische Abstumpfungen zu Octaëdern werden. Er gleicht ganz und gar dem weinsauren Kalk und zeigt wie dieser keine Hemiëdrie. — Seine Lösung in verdünnter Salzsäure lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, die gleiche Lösung des weinsauren Kalks dagegen nach links. — Versetzt man eine Mischung von weinsaurem und antiweinsaurem Natron-Ammoniak mit verdünntem Chlorcalcium, so fällt sofort traubensaurer Kalk nieder.

Antiweinsaures Bleioxyd fällt beim Vermischen des Natron-Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Bleioxyd erst gelatinös nieder, wird aber alsbald, besonders in warmer Flüssigkeit krystallinisch.

Antiweinsaures Antimonoxyd-Kali stimmt bis auf die Verschiedenheit der Hemiëdrie und der Richtung des polarisirten Lichtstrahls in der wässrigen Lösung ganz mit dem Brechweinstein überein. — Dasselbe gilt von dem antiweinsauren Antimonoxyd-Ammoniak und dem gleichen weinsauren Salz.

Traubensäure.

Die Traubensäure ist, an Kali oder Kalk gebunden, in dem rohen Weinstein enthalten, jedoch meist nur in geringer Menge. Dieser Gehalt scheint sehr zu variiren, je nach den Localitäten, vielleicht auch nach den verschiedenen Jahrgängen des Weins, aus dem sich der Weinstein abgelagert hat. Wie es scheint, sind die italienischen Weinsteine reicher an Traubensäure, als die Frankreichs und Deutschlands.

Sie wurde zuerst im Jahre 1822 von Kestner in Thann (Elsass) beobachtet, später hat Pasteur[1]) sehr sorgfältige Nachforschungen über ihren Ursprung angestellt.

Die Traubensäure wird bei der Fabrikation der Weinsäure aus rohem (nicht raffinirtem) Weinstein, als Nebenproduct in bald grösserer bald geringerer Menge gewonnen, und ist besonders in den beim Raffiniren des rohen Weinsteins bleibenden Mutterlaugen vorhanden.

Werden diese Mutterlaugen mit Kreide behandelt und der ausgeschiedene weinsaure und traubensaure Kalk durch Schwefelsäure zer-

---

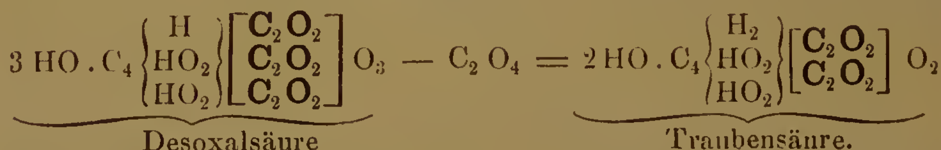
[1]) Compt. rend. Bd. 36, S. 17 ff. — Auch im Journal für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 392. — Kestner, Compt. rend. Bd. 29, S. 526 und 557.

setzt, so krystallisirt aus der nachher gehörig concentrirten Lösung die Traubensäure, wenn ihre Menge einigermaassen beträchtlich ist, besonders leicht in der Kälte, aus. Gewöhnlich überwiegt bedeutend die Menge der Weinsäure, und dann setzen sich auf den Weinsäurekrystallen oft erst nach langer Zeit Krystallisationen von Traubensäure ab. Diese Traubensäurekryställchen haben einige Aehnlichkeit mit kleinen Gypskrystallen.

Man wäscht diese Krystallmassen mit kochendem Wasser ab, und dampft die erhaltene Lösung ein. Was jetzt krystallisirt, ist Traubensäure mit Weinsäure verunreinigt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Traubensäure ziemlich rein.

Theoretisch sehr interessant ist die kürzlich von Löwig[1]) beobachtete künstliche Erzeugung der Traubensäure durch einfache Zersetzung der von ihm entdeckten und später unter den Tricarbonsäuren zu beschreibenden Desoxalsäure, deren Aether aus dem Oxaläther durch Behandlung mit Natriumamalgam entsteht. Diese Desoxalsäure steht zur Traubensäure bezüglich ihrer Zusammensetzung in ähnlichem Verhältnisse, wie die dreibasische Aconitsäure zur zweibasischen Citraconsäure. Beide Säurepaare unterscheiden sich durch den Mehr- resp. Mindergehalt von 1 At. zweibasischer Kohlensäure.

Die Umwandlung der Desoxalsäure in die Traubensäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$\underbrace{3\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_3}_{\text{Desoxalsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Traubensäure.}}$$

Dieselbe erfolgt unter Bildung von Alkohol durch anhaltendes Erhitzen einer wässrigen mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung des desoxalsauren Aethyloxyds in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C.

Die Traubensäure krystallisirt aus wässriger Lösung in durchsichtigen schiefen rhombischen Säulen mit zwei Atomen Krystallwasser. Die Krystalle besitzen keine hemiëdrische Flächen, sind luftbeständig, verlieren aber das Krystallwasser leicht bei 100°C. und verwandeln sich in eine weisse verwitterte Masse. Sie ist in Wasser weniger löslich, als die Weinsäure, und bedarf davon 5,7 Thle. bei 15°C. Von Alkohol wird sie noch weniger gelöst, nämlich von 48 Thln. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Die wässrige Lösung besitzt einen stark sauren Geschmack, wirkt auf das polarisirte Licht nicht ein.

Sie unterscheidet sich von der Weinsäure und Antiweinsäure, abgesehen von ihrer Indifferenz gegen polarisirtes Licht und den Mangel

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 84, S. 8.

der Hemiëdrie an ihren Krystallen, vorzüglich durch die Schwerlöslichkeit ihres Kalksalzes, welche grösser ist als die des schwefelsauren Kalks, so dass sie in nicht zu verdünnter Lösung von Chlorcalcium sofort eine Fällung erzeugt und selbst von Gypslösung nach einiger Zeit getrübt wird. Dieser neutrale traubensaure Kalk wird von Salzsäure gelöst, daraus durch Ammoniak aber wieder niedergeschlagen.

Die Traubensäure, nachdem sie bei 100° C. ihr Krystallwasser verloren hat, lässt sich bis 200° C. erhitzen, ohne weiter verändert zu werden, verträgt also eine höhere Temperatur als die Weinsäure. Ueber 200° C. hinaus erhitzt, schmilzt sie, und liefert ähnliche, wenn nicht die nämlichen Producte, welche beim Erhitzen der Weinsäure entstehen. Dieselben sind nur oberflächlich untersucht (Fremy, Laurent und Gerhardt[1]). Ueberhaupt stimmen die chemischen Verwandlungen, welche die Traubensäure erfährt, mit denen der Weinsäure fast ganz überein. — Salpetersäure verwandelt sie in Nitrotraubensäure (s. d.), welche mit der Nitroweinsäure nicht identisch ist. — Jodwasserstoffsäure reducirt die Traubensäure viel leichter als Weinsäure. Erhitzt man concentrirte Jodwasserstoffsäure mit Phosphor und so viel Traubensäure, dass davon bei gewöhnlicher Temperatur noch ein Theil ungelöst bleibt, in einer hermetisch verschlossenen Röhre 6 bis 8 Stunden lang auf 170° C., so ist diese fast ganz zu Bernsteinsäure reducirt, welche aus der farblosen sauren Flüssigkeit beim Erkalten grossentheils auskrystallisirt. Die Reduction der Weinsäure geht unter gleichen Bedingungen viel langsamer von Statten, auch erleidet letztere leicht eine weitere Zerlegung, in Folge dessen die Röhren gewöhnlich explodiren, was bei der Traubensäure nicht leicht geschieht (Lautemann).

Die traubensauren Salze zeigen eben so wenig wie die Säure selbst Hemiëdrien, noch üben ihre Lösungen eine Wirkung auf das polarisirte Licht. Im Uebrigen sind sie mit einzelnen Ausnahmen den weinsauren Salzen sehr ähnlich. Sie sind am ausführlichsten von Fresenius[2]), später auch von Pasteur[3]) untersucht.

Traubensaures Kali: $2KO . C_8H_4O_{10} + 4HO$, setzt sich beim langsamen Verdunsten in grossen harten vierseitigen Säulen ab von kühlend salzigem Geschmack. Es ist luftbeständig, verliert aber sein Krystallwasser bei 100° C. In Alkohol ist es fast unlöslich. In der concentrirten wässrigen Lösung bewirken stärkere Säuren eine Fällung von saurem traubensaurem Kali.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, fällt beim Vermischen des neutralen Salzes mit eben so viel Traubensäure, als es schon enthält, als schwerlösliches Krystallpulver nieder. Beim Erkalten der heiss gesät-

1) A. a. O. — 2) Annalen der Chemie, Bd. 41, S. 1 ff; Bd. 53, S. 299 ff.
3) Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 24, S. 442 ff; Bd. 28 S. 56 ff.

tigten Lösung setzt es sich in etwas grösseren vierseitigen Tafeln ab. Die Lösung schmeckt sauer. Es bedarf 14,3 Thle. Wasser von 100° C. und 180 Thle. von 19° C. zur Lösung. In Alkohol ist es unlöslich.

Dem Borsäureweinstein und Boraxweinstein (s. d. S. 484 und 485) entsprechende traubensaure Verbindungen erhält man auf ähnliche Weise wie jene. Erstere hinterbleibt beim Abdampfen als weisse, sehr zerreibliche, fast krystallinische Masse, welche sauer reagirt, an der Luft nicht feucht wird und im Wasser sehr löslich ist. Die zweite, bei 100° C. getrocknet, ist eine weisse, an der Luft schnell feucht werdende Substanz, dem Boraxweinstein täuschend ähnlich.

Traubensaures Natron: $2NaO . C_8H_4O_{10}$, krystallisirt leicht in vier- und sechsseitigen Säulen; ist leicht löslich in Wasser (in 2,6 Thln. bei 25° C.), unlöslich in Alkohol.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 4HO$, wird aus der heissen wässrigen Lösung durch Alkohol als Krystallpulver gefällt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in glänzenden kleinen Säulen von stark saurem Geschmack. Es ist luftbeständig, verliert sein Krystallwasser bei 100° C. Es bedarf 11,3 Thle. Wasser von 19° C. zur Lösung. In Alkohol ist es unlöslich.

Traubensaures Natron-Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 8HO$. Neutralisirt man die heisse Lösung des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron und lässt verdampfen, so krystallisirt ein Salz von obiger Zusammensetzung in grossen harten rhombischen Säulen (s. S. 476); doch ist dasselbe nicht traubensaures Salz, sondern ein Gemisch von weinsaurem und antiweinsaurem Salz, welche an den entgegengesetzten hemiëdrischen Flächen der Krystalle zu erkennen sind.

Traubensaures Ammoniak: $2H_4NO . C_8H_4O_{10}$, krystallisirt beim Verdunsten der mit Ammoniak übersättigten Lösung unter einer Glocke über Aetzkalk in klaren vierseitigen Säulen. An der Luft verlieren sie Ammoniak und werden trübe. Es ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, fällt beim Vermischen des neutralen Salzes mit Traubensäure als krystallinisches Pulver nieder; aus heisser Lösung setzt es sich bei langsamem Erkalten in grösseren ausgebildeten Krystallen ab, welche meist Tafelform besitzen. Es bedarf 100 Thle. Wasser von 20° C. zur Lösung; in Alkohol ist es unlöslich. Die Krystalle verändern sich selbst bei 100° C. nicht.

Traubensaures Natron-Ammoniak existirt eben so wenig wie das Natron-Kalisalz in fester Form. Die Krystalle, welche sich aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren traubensauren Natrons beim Verdunsten über Aetzkalk abscheiden, und welche denen

des Natron-Kalisalzes ganz gleichen, bestehen zur Hälfte aus weinsaurem und zur andern Hälfte aus antiweinsaurem Salz.

Traubensaurer Baryt: $2 BaO . C_8 H_4 O_{10} + 5 HO$. Wird eine verdünnte Lösung von essigsaurem Baryt mit wässriger Traubensäure versetzt, so fängt die Flüssigkeit nach wenigen Secunden an sich zu trüben, und bald entsteht ein schwerer, blendend weisser Niederschlag von traubensaurem Baryt, welcher bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit zu einem Haufwerk sehr kleiner glänzender Nadeln wird. Aus heisser Lösung scheidet sich das Salz wenig krystallinisch und ohne Krystallwasser ab.

Das wasserhaltige Salz verliert bei 200° C. sein Krystallwasser vollständig. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von kochendem Wasser bedarf es 200 Thle. zur Lösung. Es löst sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure, nicht in Essigsäure.

Traubensaurer Strontian: $2 SrO . C_8 H_4 O_{10} + 8 HO$, wie das Barytsalz dargestellt, ist ein weisses glänzendes krystallinisches, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver. Auch von heissem Wasser wird es nur wenig gelöst. Es verliert sein Krystallwasser bei 200° C.

Traubensaurer Kalk: $2 CaO . C_8 H_4 O_{10} + 8 HO$, fällt beim Vermischen von essigsaurem Kalk mit Traubensäure aus mässig concentrirten Lösungen als blendend weisses krystallinisches Pulver, aus verdünnten Lösungen als Haufwerk kleiner glänzender Nadeln nieder. Auch in salzsaurem und salpetersaurem Kalk und sogar in Gypslösung (nach einiger Zeit) bringt Traubensäure eine Fällung hervor. Auf Zusatz von Ammoniak erscheint dieser Niederschlag sogleich. Er ist in Wasser so schwerlöslich, dass darin Oxalsäure keine Fällung und oxalsaures Ammoniak nur eine Trübung erzeugt. Auch heisses Wasser nimmt nur wenig mehr davon auf. — Durch diese Schwerlöslichkeit ihres Kalksalzes lässt sich die Traubensäure leicht neben Weinsäure erkennen und auch davon trennen.

Das Salz löst sich weder in Essigsäure, noch in überschüssiger Traubensäure, aber in Salzsäure auf, und ist in saurem weinsaurem Kali etwas löslich. Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf 200° C.

Traubensaure Magnesia: $2 MgO . C_8 H_4 O_{10} + 10 HO$. Erhitzt man wässrige Traubensäure mit überschüssiger kohlensaurer Magnesia, so setzt die klar filtrirte Flüssigkeit nach längerem Stehen jenes Salz in kleinen sehr regelmässigen geraden rhombischen Säulen ab. Beim raschen Erkalten der heiss gesättigten Lösung oder durch schnelles Abdampfen erhält man es als weisses Pulver. Es bedarf 120 Theile von 19° C., weniger kochendes Wasser zur Lösung. Von Alkohol und Essigsäure wird es nicht gelöst. Es verliert bei 100° C. 8 At. Krystallwasser, die beiden letzten erst bei 200° C.

Traubensaures Eisenoxydul fällt auf Zusatz von Eisenvitriol zu einem Gemisch von essigsaurem Kali und Traubensäure mit weisser

Farbe nieder, färbt sich an der Luft bald grünlich und braun. Eisenoxydhydrat löst sich in wässriger Traubensäure zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Alkohol bewirkt darin eine braune Färbung.

Traubensaures Manganoxydul: $2\,MnO\,.\,C_8H_4O_{10} + 2\,HO$, setzt sich in kleinen gelblich weissen Krystallen ab, wenn man die mit Traubensäure versetzte Lösung von essigsaurem Manganoxydul verdunstet. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas löslicher in kochendem Wasser. Salzsäure löst es leicht. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser nicht.

Traubensaures Nickeloxydul: $2\,NiO\,.\,C_8H_4O_{10} + 10\,HO$, wird wie das vorige Salz erhalten, setzt sich in schön grünen, zu Gruppen vereinigten, vierseitigen Nadeln ab. Es ist in Wasser, auch kochendem, sehr schwer löslich, leichter in Traubensäure, leicht löslich in Salzsäure. Es verwittert an trockner Luft langsam, schnell bei 100° C.

Das Kobaltsalz, auf gleiche Weise bereitet, scheidet sich beim langsamen Verdunsten in schmutzig blassrothen Krystallkrusten ab. Es ist in Wasser ebenfalls schwer löslich. — Das Zinksalz setzt sich beim Vermischen von essigsaurem Zinkoxyd mit Traubensäure sogleich als gelatinöser Niederschlag ab, welcher zu einer etwas zähen weissen Masse eintrocknet. Es ist in Wasser fast unlöslich.

Traubensaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_8H_4O_{10}$. Wenn man in eine heisse Bleizuckerlösung Traubensäure tropft, so lange der jedesmal entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, so setzt sich das Bleisalz beim Erkalten ohne Krystallwasser in glänzenden Körnern, zuweilen auch in feinen Nadeln ab.

Traubensaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_8H_4O_{10} + 4\,HO$. Man erhält diese Verbindung beim Vermischen einer verdünnten Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd mit Traubensäure in Form kleiner hellblauer vierseitiger Nadeln ausgeschieden. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas leichter löslich. Von Salzsäure wird es leicht gelöst. Es ist luftbeständig, bei 100° C. verwittert es.

Traubensaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_8H_4O_{10}$. Fügt man zu einer 80° bis 85° C. heissen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange eine mässig concentrirte heisse Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak, bis der Niederschlag anfängt, sich nicht mehr zu lösen, so scheidet sich jenes Salz beim Erkalten in blendend weissen silberglänzenden und dem polirten Silber ähnlichen Krystallschuppen ab. Es ist in Wasser weniger löslich als das weinsaure Salz.

Wie die Weinsäure verbindet sich auch die Traubensäure mit Antimonoxyd und den Alkalien zu sogenannten Doppelsalzen.

Das traubensaure Antimonoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}(SbO_2)\,O\\ KO\end{matrix}\right\}.\,C_8H_4O_{10} + HO$, wird auf gleiche Weise erhalten, wie der Brechweinstein, und ist diesem sehr ähnlich. Es krystallisirt in rhombischen, durch vier Flächen

zugespitzten Säulen. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser, darauf bei 260° C. noch weitere zwei Atome Wasser.

Traubensaures Arsenigsäure-Kali [1]): $\left.\begin{matrix}(AsO_2)\,O\\ KO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$ + 3 HO. Man fügt zu einer kochenden Lösung von neutralem traubensaurem Kali in kleinen Portionen abwechselnd erst arsenige Säure und dann Traubensäure, welche man zuvor im Verhältniss von 2 At. auf 1 At. abgewogen hat, und zwar so, dass die arsenige Säure immer, ausser zuletzt, vorherrschend bleibt, damit sich nicht zu viel saures traubensaures Kali abscheidet. Die Lösung geschieht ziemlich schwierig. Sollte sich zu viel saures Kalisalz ausscheiden, so wendet man am besten einen grossen Ueberschuss von Wasser an und bringt hernach die Lösung durch Einkochen zur gehörigen, aber nicht starken Concentration. Beim Erkalten setzt sich obige Verbindung in grossen rhombischen Prismen zugleich mit saurem traubensaurem Kali ab, wovon erstere Krystalle durch Auslesen zu trennen sind. Beim Umkrystallisiren wird ein grosser Theil des Doppelsalzes wieder zersetzt.

Die grossen, wohl ausgebildeten Krystalle besitzen Perlmutterglanz, den sie durch partielle Verwitterung nach einiger Zeit zum Theil verlieren. Sie geben bei 100° C. ungefähr die Hälfte ihres Krystallwassers aus, die ganze Menge desselben zwischen 155° und 170° C. Ueber 250° C. werden sie zersetzt unter Ausgabe von Wasser und brenzlichen Producten.

Das traubensaure Arsenigsäure-Natron: $\left.\begin{matrix}(AsO_2)\,O\\ NaO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$ + 5 HO, gewinnt man nach demselben Verfahren viel leichter, als das Kalisalz, in grossen luftbeständigen Krystallen, welche bei 100° C. ungefähr 4 At., bei 130° C. alles Krystallwasser ausgeben. Bei 275° C. tritt Zersetzung ein. Das bei 130° C. entwässerte Salz löst sich unter Wärmeentwickelung leicht in kaltem Wasser, und beim Abdampfen erhält man das ursprüngliche Salz unverändert auskrystallisirt (Werther).

Traubensaures Arsenigsäure-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}(AsO_2)O\\ H_4NO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$ + HO, auf gleiche Weise dargestellt wie die vorige Verbindung, erhält man stets nur in geringer Menge, da die Abscheidung des sauren traubensauren Ammoniaks nicht gut zu verhindern ist, und dieses Salz auch beim stundenlangen Kochen mit arseniger Säure nicht wieder in Lösung geht. Die schliesslich abfiltrirte und ein wenig abgedampfte Flüssigkeit setzt obige Verbindung in wohl ausgebildeten Krystallen ab, welche an der Luft verwittern. Es löst sich in 10,6 Thln. Wasser von 15° C., wird aber beim Eindampfen der Lösung zur Krystallisation zersetzt (Werther).

Traubensaures Methyloxyd und -Aethyloxyd sind den entsprechenden weinsauren Verbindungen durchaus ähnlich. Auch die

---

[1]) Werther, Journal f. prakt. Chem. Bd. 32, S. 385 ff.

Methyloxydtraubensäure [1]): $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + HO$, wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Methyloxydweinsäure. Sie krystallisirt in geraden rechtwinkligen Prismen. Beim Kochen der wässrigen Lösung zerlegt sie sich in Holzgeist und Traubensäure.

Das Kalisalz: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\KO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + HO$, krystallisirt in geraden gut ausgebildeten Prismen, verliert sein Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure.

Das Barytsalz: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\BaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 4HO$, wird wie der methyloxydweinsaure Baryt dargestellt, krystallisirt in farblosen, bitter schmeckenden Prismen; verwittert an der Luft mit Verlust von 3 At. Krystallwasser. Das letzte Wasserstoffatom geht im Vacuum über Schwefelsäure fort.

Strontian- und Kalkwasser erzengen in wässriger Methyloxydtraubensäure schwerlösliche Niederschläge; letztere bestehen aus nadelförmigen, concentrisch vereinigten Prismen.

Aethyloxydtraubensäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + HO$, wird wie die Aetherweinsäure gewonnen, am besten durch Erhitzen von 1 Thl. Traubensäure mit 5 Thln. absolutem Alkohol. Die Krystalle gleichen denen der Aetherweinsäure, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, dass sie 1 At. Krystallwasser enthalten. Ihre Lösung wirkt wie die aller löslichen traubensauren Verbindungen auf das polarisirte Licht nicht ein. Ihre Salze werden ebenso gewonnen, wie die ätherweinsauren Salze (Guérin-Varry).

Das Kalisalz: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO$, krystallisirt in monoklinometrischen Prismen, deren Endflächen sich vor den Prismenflächen durch grösseren Glanz auszeichnen.

Das Barytsalz: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10} + 2HO$, bildet warzenförmige, aus feinen Prismen zusammengewachsene Krystallgruppen. Es ist in Alkohol unlöslich.

Das Silbersalz: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\AgO\end{matrix}\right\} . C_8H_4O_{10}$, fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd krystallinisch nieder: ist in Wasser ein wenig löslich, wird am Lichte leicht geschwärzt.

Nitrotraubensäure.

Sie ist von Dessaignes [2]) dargestellt, aber nicht analysirt. Entwässerte, feingepulverte und gesiebte Traubensäure wird rasch in lau-

[1]) Guérin-Varry, Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 62, S. 77; auch in Annalen der Chemie Bd. 22, S. 252. — [2]) Journal de Pharmacie [3.] Bd. 32, S. 46.

warmer concentrirtester Salpetersäure gelöst, die Lösung vom Ungelösten sofort abgegossen und mit dem halben Volumen Schwefelsäure vermischt. Es bildet sich ein steifer Brei, welcher beim Trocknen zwischen zwei porösen Steinen unter einer Glocke zu einer leichten, weissen und seideglänzenden Masse wird. Wenn man dieses Product in lauwarmem Wasser bis zur Sättigung löst, die Lösung filtrirt und auf 0° C. abkühlt, so erhält man die Nitrotraubensäure in kleinen Prismen ausgeschieden, welche viel feiner und kürzer sind als die Krystalle der Dinitroweinsäure. Nach dem Trocknen auf Papier bekommen sie Perlmutterglanz. In wässriger Lösung erfährt sie die nämliche Zersetzung wie die Dinitroweinsäure und liefert auch Oxymalonsäure. Sie löst sich unzersetzt in absolutem Alkohol und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in kleinen Scheiben, von mikroskopischen Krystallen gebildet. Sie fällt basisch-essigsaures Blei, aber nicht die neutrale Verbindung, noch essigsaures Kali und Kalk, noch auch salpetersaures Silber. Sie übt keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Durch Behandlung ihres Ammoniaksalzes mit Ammoniumsulfhydrat wird Traubensäure (?) regenerirt (vergl. S. 503).

Inactive Weinsäure.

Man hat mit diesem Namen eine Modification der Weinsäure belegt, welche mit der Traubensäure die Eigenschaft theilt, das polarisirte Licht weder rechts noch links zu drehen, welche sich aber nicht wie diese in zwei Componenten, eine rechts und eine links drehende Säure, spalten lässt. Dies wurde zuerst von Pasteur bei der S. 477 besprochenen Säure beobachtet, welche er durch anhaltendes Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170° C. erhielt. Dahin scheint nach den neuesten Beobachtungen Kekulé's [1]) auch die aus der Dibrombernsteinsäure durch Kochen des Silbersalzes wie durch Zersetzung des Kalksalzes gewonnene Säure (s. o. S. 426) zu gehören, welche anfangs als gewöhnliche Weinsäure und später als Traubensäure angesprochen wurde. So gross ihre Aehnlichkeit mit der Weinsäure in vielen Punkten, namentlich auch bezüglich der Schwerlöslichkeit ihres Kalksalzes ist, so bestehen nach Kekulé doch mehrere nicht zu übersehende Verschiedenheiten. Dazu kommt, dass es Kekulé nicht gelungen ist, diese inactive Säure wie die Traubensäure in zwei Componenten zu spalten.

Brenztraubensäure.

Mit den Namen „Brenztraubensäure und Brenzweinsäure oder Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure" sind zwei Säuren belegt, welche bei der trocknen Destillation der Traubensäure und Wein-

[1]) Annalen der Chemie Suppl. I, 1861, S. 376.

säure nebst verschiedenen anderen Körpern in die Vorlage übergehen. Diese Bezeichnungen verleiten leicht zu der irrigen Vorstellung, dass jene beiden Brenzsäuren zu einander in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Traubensäure zur Weinsäure, dass sie nämlich wie diese isomer seien, und dass die Brenztraubensäure sich aus der Traubensäure durch denselben Zersetzungsprocess erzeugen möchte, wie die Brenzweinsäure aus der Weinsäure. Es sei daher gleich hier bemerkt, dass die Weinsäure und Traubensäure bei der trocknen Destillation ganz die nämlichen Producte liefern, und dass aus beiden unter Verlust von Wasser und Kohlensäure neben anderen secundären Zersetzungsproducten primär die Brenztraubensäure entsteht, welche secundär in Kohlensäure und Brenzweinsäure sich spaltet. Diese Brenzweinsäure gehört der Bernsteinsäurereihe an, und ist das dritte Glied derselben (vergl. S. 392); die Brenztraubensäure dagegen ist eine Oxysäure und wahrscheinlich Oxyacrylsäure.

Zusammensetzung der Brenztraubensäure: $HO \cdot C_6H_3O_5 = HO \cdot C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2]\,O$. — Sie ist 1832 von Berzelius [1]) zuerst beschrieben, später von Völckel [2]) genauer untersucht.

Sie ist im concentrirtesten Zustande, nach Völckel, eine schwach gelbliche, nicht krystallisirende flüchtige Flüssigkeit von 1,288 specif. Gewicht bei 18° C., besitzt einen nicht sehr starken, der Essigsäure ähnlichen Geruch und brennenden Geschmack; siedet bei 165° C. Sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und bildet damit eine farblose Lösung.

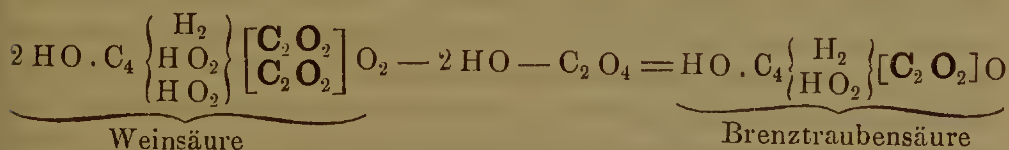
Ihre Darstellung geschieht auf die Weise, dass man Weinsäure oder verwitterte Traubensäure in einer tubulirten Retorte mit der Vorsicht erhitzt, dass die Temperatur der zwischen 170° und 180° C. schmelzenden Säure möglichst langsam bis auf 200° C. steigt, wobei die Masse ins Kochen geräth. Das bei dieser Temperatur übergehende saure Destillat ist farblos und ziemlich frei von Brenzweinsäure. Das auftretende Gas ist Kohlensäure mit wenig Kohlenoxyd. Man lässt hernach die Temperatur allmälig auf höchstens 220° C. steigen. Der bis dahin dünnflüssige geschmolzene Retorteninhalt wird nun dickflüssig zähe und droht überzusteigen, was man durch Umrühren mit einem unten gebogenen Glasstabe verhindert, welcher mittelst eines durchbohrten Korkes in den Tubulus der Retorte eingesetzt ist. Die Masse färbt sich während dem zuerst gelb und dann gelbbraun. Das saure Destillat ist schwach gelb gefärbt und hinterlässt beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand von gefärbter Brenzweinsäure. Das entweichende Gas ist ein Gemenge von 4 Thln. Kohlensäure und 1 Thl. Kohlenoxyd. Bei noch stärkerem Erhitzen färbt sich die wieder geschmolzene Masse in der Retorte immer mehr und wird zäher. Dieses letzte Destillat ist zuerst gelb gefärbt, das zuletzt bei 300° C. Uebergehende ist rothbraun und dickflüssig und

[1]) Annalen der Physik Bd. 36, S. 1. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 89, S. 65.

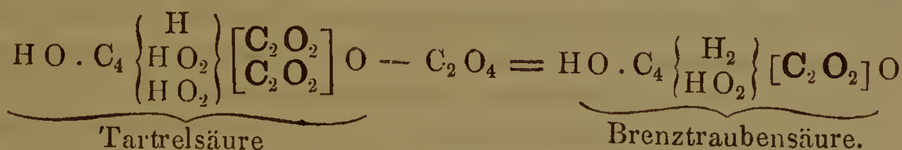
enthält verschiedene brenzliche Oele. Auch während dieses Stadiums der Destillation entweicht nur Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Zur Darstellung der Brenztraubensäure wird nur dasjenige flüssige Destillat benutzt, welches zwischen 180⁰ und 220⁰ C. übergegangen ist. Bei der Rectification desselben geräth die Flüssigkeit schon bei 90⁰ C. in schwaches Sieden. Was bis 120⁰ C. übergeht, etwa die Hälfte der ganzen Flüssigkeit, besteht grösstentheils aus Essigsäure. Von 120⁰ C. steigt das Thermometer schneller. Das zwischen 140⁰ und 180⁰ C. Uebergehende wird gesondert aufgefangen und für sich abermals destillirt, wobei das zwischen 150⁰ und 170⁰ C. Uebergehende wieder für sich genommen wird. Was bei nochmaliger Rectification dieses Products zwischen 165⁰ und 170⁰ C. abdestilirt, ist schwach gelblich gefärbt und fast reine, nur noch etwas Wasser beigemengt enthaltende Brenztraubensäure. Dieser kleine Wassergehalt rührt daher, dass die Brenztraubensäure sich beim Sieden in geringer Menge zersetzt. Um dieselbe ganz rein zu erhalten, bringt man das zwischen 165⁰ und 170⁰ C. übergegangene Destillat einige Tage neben Schwefelsäure und Aetzkalk ins Vacuum, und lässt etwa $^1/_4$ des Ganzen verdunsten. Das Zurückbleibende ist dann ganz reines Brenztraubensäurehydrat.

Wenn man von den secundären Zersetzungsproducten absieht, welche bei obigem Process auftreten, so ist die Bildung der als Oxyacrylsäure betrachteten Brenztraubensäure aus Weinsäure oder Traubensäure oder vielmehr aus der intermediären Tartrelsäure, durch folgende Gleichungen leicht zu interpretiren:

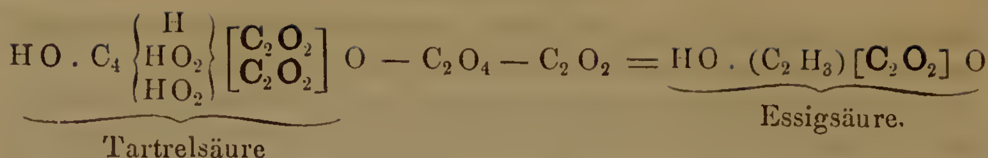


$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Weinsäure}} - 2\,HO - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Brenztraubensäure}}$$



$$\underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O}_{\text{Tartrelsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Brenztraubensäure.}}$$

Diese Gleichungen lassen die Bildung der Essigsäure unerklärt, welche bei der Destillation der Weinsäure zugleich mit der Brenztraubensäure stets in grosser Menge übergeht. Die Essigsäure kann freilich auch als secundäres Zersetzungsproduct der Brenztraubensäure gelten, aus welcher sie durch den Austritt von Kohlenoxyd: C_2O_2, entstanden sein mag; es ist aber vielleicht richtiger, mit Völckel anzunehmen, dass beim Erhitzen der Weinsäure über 180⁰ C. zwei von einander ganz unabhängige Processe neben einander hergehen, einmal die Zersetzung der Tartrelsäure in Kohlensäure und Brenztraubensäure, und zweitens die Umwandlung in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Essigsäure im Sinne folgender Gleichung:

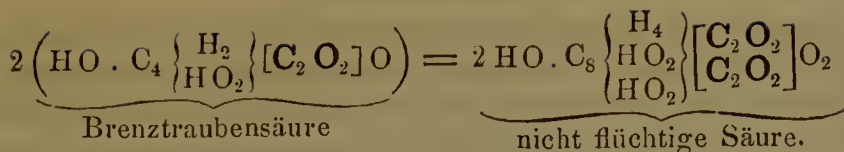


Nach Völckel hängt es von Umständen ab, ob die eine oder die andere Zersetzung überwiegt. Je langsamer oder bei je weniger hoher Temperatur die Zersetzung der Weinsäure resp. Tartrelsäure geschieht, desto mehr ist der erste Process vorwaltend; je rascher dagegen die Temperatur steigt und je höher sie hinaufgeht, desto mehr Essigsäure findet sich im flüssigen Destillat und desto grösser ist der Gehalt des entweichenden Gases an Kohlenoxyd.

Die Brenztraubensäure ist eine leicht veränderliche Säure. Die interessanteste Verwandlung ist unstreitig die metamere oder wahrscheinlich polymere Umsetzung zu einer nicht flüchtigen und nicht krystallisirbaren Säure von gleicher Zusammensetzung.

Die frisch bereitete Säure, auf einem Uhrglase im Vacuum oder im Wasserbade verdunstet, hinterlässt nicht den geringsten Rückstand. Lässt man aber die verdünnte wässrige Säure längere Zeit stehen, so hinterbleibt beim Verdunsten an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eine schwach gefärbte saure syrupartige Substanz von derselben Zusammensetzung wie die Brenztraubensäure, welche sich auch in der Wärme nicht verflüchtigt und bei der Destillation in Kohlensäure und Brenzweinsäure zerfällt. Rascher erfolgt diese Umsetzung beim anhaltenden Erwärmen der wässrigen Brenztraubensäure und stets zum Theil bei der Rectification der concentrirten Säure, wodurch auch das Steigen der Temperatur zu Ende jeder Rectification Erklärung findet. Vollständig wird aber die Brenztraubensäure in die nicht flüchtige syrupartige Säure umgewandelt, wenn man sie an Basen bindet und hernach aus dieser Verbindung wieder ausscheidet. — Zersetzt man das Bleisalz, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff, und dampft die abfiltrirte saure Flüssigkeit ein, so hat dieselbe den sauren Geruch der Brenztraubensäure ganz verloren, und hinterlässt jenen sauren Syrup. Diese syrupartige Säure giebt mit Basen Salze, welche mit den brenztraubensauren Salzen gleiche Zusammensetzung, aber ganz andere Eigenschaften haben; es sind meist unkrystallinische gummiartige Verbindungen. Dieselbe bildet jedenfalls einen Hauptgemengtheil der bis 220° C. erhitzten Weinsäure, und sie ist es ebenfalls, welche bei stärkerem Erhitzen als Zersetzungsproduct die Brenzweinsäure liefert.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass die Brenztraubensäure beim Uebergange in die nicht flüchtige, syrupartige Säure zu einer zweibasischen Dicarbonsäure von doppelt so hohem Atomgewichte wird, wie folgende Gleichung ausdrückt:

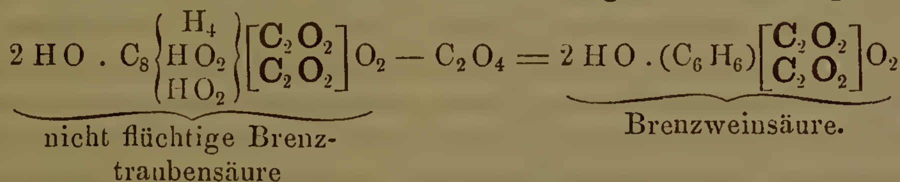


$$2\left(HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O\right) = 2\,HO\,.\,C_8\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$$

Brenztraubensäure — nicht flüchtige Säure.

Diese polymere Säure wäre demnach eine Dioxysäure und das Derivat einer zweibasischen, noch unbekannten, mit der Itakonsäure homologen Säure von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,(C_8\,H_6)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$.

Jene Vorstellung giebt zugleich die einfachste Erklärung von der Umwandlung jener polymeren Modification der Brenztraubensäure in Brenzweinsäure und Kohlensäure, im Sinne folgender Gleichung:



$$2\,HO\,.\,C_8\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2 - C_2O_4 = 2\,HO\,.\,(C_6\,H_6)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$$

nicht flüchtige Brenztraubensäure — Brenzweinsäure.

Die Brenztraubensäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt unter Bildung von Oxalsäure. — Schwefelsäure mischt sich damit in der Kälte unter schwacher Färbung, beim Erhitzen schwärzt sich die Flüssigkeit und es entweicht Kohlensäure nebst schwefliger Säure. — Durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Barythydrat wird sie in Oxalsäure, Uvitinsäure und Uvitonsäure (s. d. unten) umgewandelt (Finck).

Sie reducirt Platinchlorid selbst beim Kochen nicht, aber Goldchlorid vollständig.

Brenztraubensaure Salze. Zur Darstellung derselben kann man sich der wässrigen, zwischen 140° und 160° C. überdestillirten Säure bedienen. Sie sind mit wenigen Ausnahmen krystallinisch; die unlöslichen und schwerlöslichen Verbindungen erhält man am einfachsten durch Vermischen mit Wasser verdünnter Brenztraubensäure mit einer Lösung des betreffenden essigsauren Salzes. Es erfolgt dann meist nach einiger Zeit ein Niederschlag. Die in Wasser löslichen Salze stellt man leicht durch Auflösen der Oxyde oder kohlensauren Salze in verdünnter Säure und Verdunsten der Lösung dar. Beim Auflösen und Verdunsten muss jede Erwärmung vermieden werden, weil hierdurch die meisten brenztraubensauren Salze in der Weise leicht verändert werden, dass sie in nicht krystallisirbare Salze der nicht flüchtigen, syrupartigen Säure übergehen. Längeres Kochen der Lösungen bewirkt diese Umwandlung vollständig; beim nachherigen Verdunsten bleiben dann amorphe, gelb gefärbte Salze zurück. Man erhält dieselben auch unmittelbar durch Sättigen der syrupartigen Säure mit einer Basis und Verdunsten der Lösung.

Es wurde schon oben bemerkt, dass die Brenztraubensäure sich aus ihren Salzen nicht mehr unverändert abscheiden lässt, sondern dass man statt ihrer stets die isomere Säure erhält.

Eisenvitriol, in Lösung oder in fester Form, bewirkt in der Lösung der brenztraubensauren Salze eine rothe Färbung; ein Krystall von Kupfervitriol erzeugt darin bei nicht zu grosser Verdünnung nach einigen Stunden eine fast weisse Fällung.

Die nachstehend beschriebenen Salze sind von Berzelius untersucht, welcher sich, wie es scheint, zu ihrer Darstellung der wässrigen Brenztraubensäure bediente.

Brenztraubensaures Kali bildet beim Verdunsten der Lösung im Vacuum kleine an der Luft zerfliessende Krystallschuppen, nach voraufgegangenem Kochen aber erhält man ein amorphes gummiartiges, an der Luft zerfliessliches Salz.

Brenztraubensaures Natron: $NaO . C_6 H_3 O_5$, krystallisirt in der Kälte in Prismen oder Tafeln, welche besonders gross und regelmässig aus einer essigsaures Natron enthaltenden Lösung anschiessen. Das Pulver der Krystalle fühlt sich wie Talk an. Sie bleiben bei 100° C. unverändert. Die gesättigte wässrige Lösung lässt sich zum Kochen erhitzen, ohne dass das Salz eine Veränderung erfährt, denn es scheidet sich hernach beim Erkalten wieder krystallinisch aus. Wird aber die verdünnte Lösung gekocht und dann über Schwefelsäure verdunstet, so hinterbleibt eine farblose gummiartige Masse, woraus sich beim Stehen noch einige Krystalle jenes ersten Salzes aussondern.

Aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung wird das brenztraubensaure Natron durch Alkohol von 0,833 specif. Gewicht grösstentheils gefällt. Etwa beigemengtes essigsaures Natron bleibt in Lösung.

Das Lithionsalz bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystallkörner. Die concentrirte Lösung verträgt Kochen. Die verdünnte Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Wasserbade ein im Wasser leichter lösliches farbloses gummöses Salz.

Das Ammoniaksalz hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten als gelbe zerfliessliche, in absolutem Alkohol unlösliche Masse von äusserst bitterem Geschmack.

Brenztraubensaurer Baryt: $BaO . C_6 H_3 O_5 + HO$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen glänzenden, luftbeständigen Schuppen, ist im Wasser ziemlich leicht löslich, verliert sein Wasser bei 100° C. Das Salz erfährt schon durch gelindes Erwärmen seiner wässrigen Lösung die Umwandlung in die amorphe Verbindung, welche nachher als Gummi zurückbleibt und lufttrocken 2 At. Wasser enthält. Dasselbe löst sich hernach selbst in kochendem Wassser nur langsam auf.

Sättigt man wässrige Brenztraubensäure mit überschüssigem Barythydrat, so entsteht ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag, welcher in Brenztraubensäure, Essigsäure und Salzsäure leicht löslich ist (Finck[1]). Aus der essigsauren Lösung scheidet sich der Niederschlag krystallinisch wieder ab (unverändert?). Er ist in kaltem, besonders aber warmen

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 122, S. 182.

Wasser etwas löslich und ertheilt demselben durch Entziehung von Baryt eine alkalische Reaction. Jener Niederschlag, welcher durch Zusatz einer klaren wässrigen Lösung von Barythydrat zu Brenztraubensäure entsteht, hat nach dem Auswaschen durch Decantation in einem wohlverschlossenen Glase und Trocknen auf dem Filter über Schwefelsäure nach Finck folgende Zusammensetzung: $4 BaO . C_{18} H_9 O_{15} + HO$. Das eine Atom Wasser entweicht bei 120° C.

Derselbe schliesst aus dieser etwas ungewöhnlichen Zusammensetzung, dass die krystallinische Modification der Brenztraubensäure bei ihrem Uebergange in die amorphe Modification ihr Molekül verdreifache, und er betrachtet jenes Salz als basisches Salz: $3 BaO . C_{18} H_9 O_{15} + BaO . HO$.

Jene Zusammensetzung erlaubt indessen noch eine andere, wie mir scheint, einfachere Auslegung, welche zugleich die sehr unwahrscheinliche Annahme unnöthig macht, dass das basische Atom Barythydrat sein Hydratwasser bei 120° C. verliere. Wie nämlich die verschiedenen Oxysäuren, Milchsäure, Salicylsäure, Gallussäure u. s. w. für Wasserstoffatome im Radical Metalle aufnehmen, wie z. B. neben dem neutralen salicylsaurem Baryt noch ein baryum-salicylsaurer Baryt: $BaO . C_{14} (H_4 Ba) O_5$ (s. S. 255), existirt, so ist auch von der Brenztraubensäure, wenn man sie als Oxyacrylsäure oder wenigstens überhaupt als Oxysäure auffasst, zu erwarten, dass sie mit überschüssigem Baryt ein baryum-brenztraubensaures Barytsalz erzeuge von der Zusammensetzung: $BaO . C_6 H_2 Ba O_5$. Dieses ist für sich noch nicht bekannt, wird sich aber voraussichtlich auch darstellen lassen, sobald man darauf ausgeht, es zu gewinnen. — Ich vermuthe, dass dasselbe in dem von Finck beschriebenen Barytsalz enthalten ist, und zwar mit 1 At. des amorphen brenztraubensauren Salzes zu einer Doppelverbindung vereinigt, von folgender Zusammensetzung: $BaO . C_6 (H_2 Ba) O_5 + 2 BaO . C_{12} H_6 O_{10} + HO$.

Brenztraubensaurer Strontian: $SrO . C_6 H_3 O_5 + 2 HO$, krystallisirt in feinen flimmernden Schuppen; ist weniger leicht in Wasser löslich als das Barytsalz; verträgt in gesättigter Lösung Siedhitze, ohne sich in erheblicher Menge in die amorphe Verbindung umzuwandeln.

Das amorphe gummiartige Salz wird beim Trocknen unter Verlust von Wasser milchweiss.

Das Kalksalz, in der Kälte bereitet, scheidet sich aus der in der Kälte abgedampften Lösung krystallinisch ab. Bei der geringsten Erwärmung der Lösung, selbst durch die Wärme der Hand, erfolgt die Umwandlung in amorphes Salz, welches dann nach freiwilliger Verdunstung gummös zurückbleibt.

Das Magnesiasalz ist schwierig krystallinisch zu erhalten, da es sehr leicht in die amorphe Verbindung übergeht.

Brenztraubensaures Eisenoxydul. Bringt man in die kalte fast gesättigte Lösung des Natronsalzes einen Krystall von Eisenvitriol und giesst auf die Oberfläche der Flüssigkeit Oel, um die Bildung eines

basischen Oxydsalzes zu verhindern, so färbt sich die Salzlösung sogleich dunkelroth und erfüllt sich im Verlauf von 24 Stunden mit Krystallkörnern von hellerer rother Farbe, als die Lösung hat. Diese Krystallkörner können durch kaltes Wasser, worin die Verbindung schwer löslich ist, gewaschen und von der Mutterlauge befreit werden. Nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier und Trocknen über Schwefelsäure hat das Salz eine schöne fleischrothe Farbe. Es verändert sich in trockner Form an der Luft nicht, löst sich in Wasser wenig mit schwach gelblicher Farbe.

Metallisches Eisen löst sich in der etwas verdünnten, erwärmten Säure unter einer Aetherschicht langsam auf. Die Lösung färbt sich bald tief dunkelroth, so dass sie undurchsichtig wird. Wenn die Wasserstoffentwickelung aufhört, so hat man eine dickliche Flüssigkeit von süsslichem, zusammenziehendem Geschmack; sie trocknet in der Wärme zu einer weichen, in der Kälte erhärtenden, fast schwarzen Masse ein, welche sich in Alkohol und Wasser wieder mit dunkelrother Farbe löst. Beim Verdunsten einer etwas verdünnten Lösung in der Wärme scheidet sich ein basisches Oxydsalz aus, und ein neutrales Oxydsalz von viel hellerer Farbe bleibt in Lösung.

Das Eisenoxydsalz, durch Auflösen von feuchtem Eisenoxydhydrat in der Säure erhalten, trocknet zu einer rothen, in Wasser und Alkohol wieder löslichen Masse ein. Die Alkalien und kohlensauren Alkalien bewirken darin keine Fällung.

Das Manganoxydulsalz erhält man durch freiwillige Verdunstung als milchweisse, aus kleinen Krystallschüppchen bestehende Masse, der Strontianverbindung ähnlich. Einmal ausgeschieden löst es sich schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser. Beim Verdampfen in der Wärme entsteht ein gummiartiges leicht lösliches Salz.

Brenztraubensaures Zinkoxyd: $ZnO.C_6H_3O_5 + 3HO$, scheidet sich beim Sättigen der verdünnten Säurelösung mit kohlensaurem Zinkoxyd als schneeweisses, in Wasser wenig lösliches, körniges Pulver ab. Es verändert sich bei 100° C. nicht, wird bei stärkerem Erhitzen gelb und verliert sein Krystallwasser. — Die Mutterlauge hinterlässt beim Abdampfen ein gummiartiges saures Salz, welches von Wasser mit Hinterlassung von viel neutralem Salz zersetzt wird. Durch Digeriren der etwas verdünnten Säure mit Zink in der Wärme, so lange noch Wasserstoff entweicht, und Abdampfen im Wasserbade erhält man eine durchsichtige gummiähnliche gelbliche Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Beim Auflösen des Zinks in der Kälte entsteht ein Gemisch des schwer löslichen krystallinischen und des leicht löslichen gummösen Salzes.

Das Kobaltsalz, wie das Zinksalz durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kobaltoxydul gewonnen, scheidet sich als rothes krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Salz ab. Beim Erwärmen mit Wasser löst es sich mit blassrother Farbe, und nach dem Ab-

dampfen hinterbleibt eine rothe gummöse, in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung.

Das Nickelsalz ist apfelgrün, im Uebrigen dem Kobaltsalz ganz ähnlich.

Brenztraubensaures Bleioxyd: $PbO . C_6H_3O_5$ (bei 100° C.). Vermischt man eine ziemlich concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Brenztraubensäure, so scheidet sich das Bleisalz nach einigen Stunden als körniges, wenig krystallinisches Pulver aus. Es ist in Wasser wenig löslich. Damit gewaschen und in der Kälte getrocknet, stellt es ein feines Mehl dar. Es wird bei 100° C. ohne Gewichtsverlust hellgelb.

Die syrupartige nicht flüchtige Säure erzeugt in essigsaurer Bleilösung sogleich einen schwach gelb gefärbten, flockigen Niederschlag, von variirender Zusammensetzung (Völckel).

Brenztraubensaures Kupferoxyd: $CuO . C_6H_3O_5 + HO$. Kohlensaures Kupferoxyd löst sich in der wässrigen Säure unter Aufbrausen zu einer grünen Flüssigkeit, woraus sich bei zunehmender Sättigung das Kupfersalz als seladongrünes Pulver absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einem klaren grünen Gummi ein, ein saures Salz, welches beim Wiederauflösen im Wasser zersetzt wird. Dasselbe schwer lösliche Salz scheidet sich als fast weisser Niederschlag aus, wenn man in die Lösung des Natronsalzes einen Krystall von Kupfervitriol legt. Beim Trocknen über Schwefelsäure wird es bläulich, und nach Entfernung aller hygroskopischen Feuchtigkeit hellblau. Es enthält dann noch 1 At. Krystallwasser. Von Kalilauge wird es mit dunkelblauer Farbe gelöst, beim Kochen fällt schwarzes Kupferoxyd nieder. — Durch Kochen mit Wasser wird es in leicht lösliches grünes gummöses Salz verwandelt.

Brenztraubensaures Quecksilberoxyd. Durch Neutralisiren der wässrigen Säure mit Quecksilberoxyd erhält man eine klare Lösung, welche das gebildete Salz bei freiwilliger Verdunstung als weisse Kruste absetzt. Es wird durch Wasser zersetzt.

Das Quecksilberoxydulsalz fällt beim Vermischen des Natronsalzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als weisser Niederschlag zu Boden. Derselbe wird durch Kochen mit Wasser zersetzt und theilweise gelöst. Das Ungelöste ist grau.

Brenztraubensaures Silberoxyd: $AgO . C_6H_3O_5$, scheidet sich beim Sättigen der verdünnten Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd oder beim Vermischen des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd krystallinisch aus. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Salz wird in wenig kochendem Wasser gelöst. Es fällt aus der heiss filtrirten, an einem dunkeln Orte erkaltenden Lösung in grossen glänzenden milchweissen, der Borsäure ähnlichen Krystallschuppen nieder, welche sich fettig anfühlen, am Lichte sich bräunen. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Dieses Salz ist eins der wenigen brenztraubensauren Salze, welche durch Kochen nicht in gummöses Salz der syrupartigen Säure verwandelt

werden. Wird die wässrige Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich gelblich, und setzt dann beim Erkalten ein verändertes gelbliches Salz ab. Erhitzt man die gelbe Salzlösung zum Sieden, so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen und graues Kohlensilber fällt nieder.

Bei der trocknen Destillation liefert das Silbersalz stark nach Essigsäure riechende Brenztraubensäure und hinterlässt metallglänzendes Kohlensilber.

Durch Fällen des amorphen gummösen Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein amorphes Silbersalz in weissen Flocken, welches sich aus der heissen wässrigen Lösung wieder amorph ausscheidet.

Uvitinsäure und Uvitonsäure.

Unter diesen Namen hat Finck[1]) zwei neben einander und zugleich mit Oxalsäure aus der Brenztraubensäure entstehende Säuren beschrieben, welche man daraus durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Barythydrat gewinnt. Wenn das Kochen in einer mit dem Liebig'schen Kühlapparate verbundenen Retorte 6 bis 10 Stunden lang anhaltend fortgesetzt wird, so ist, ohne dass gasförmige Producte dabei auftreten, an Stelle des anfangs amorphen Niederschlages (der Seite 525 beschriebenen Barytverbindung) krystallinischer oxalsaurer Baryt getreten. Wird die darüber stehende gelblich gefärbte Flüssigkeit durch Filtration davon getrennt, darauf der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und der an Säuren gebundene Baryt möglichst genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so erhält man durch Eindampfen des Filtrats im Wasserbade einen etwas gelbbraun gefärbten sauren Syrup, aus welchem sich nach einiger Zeit krystallinische Massen absetzen. Diese krystallinische, in Wasser nur wenig lösliche Substanz ist die Uvitinsäure, die nicht krystallisirte syrupartige Flüssigkeit enthält die Uvitonsäure.

Jene krystallinische Uvitinsäure wird auf dem Filter mit destillirtem Wasser abgewaschen, zur Entfernung des adhärirenden Farbstoffs mehrmals aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt, in Barytwasser gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Sie ist ein weisses krystallinisches Pulver, in kaltem wie in heissem Wasser wenig löslich, doch ertheilt sie demselben eine saure Reaction. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht und setzt sich daraus beim freiwilligen Verdunsten in weissen sternförmig gruppirten Krystallen ab. Auch von concentrirter kochender Salpetersäure wird sie leicht gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten unverändert wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure löst sie gleichfalls ohne Schwärzung auf und lässt sie auf Zusatz von Wasser wieder fallen.

---

1) Annalen der Chemie Bd. 122, S. 184.

Sie schmilzt bei 287° C., erstarrt bei 285° C., sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern in der Benzoësäure ähnlichen Blättchen.

Die Uvitinsäure scheint eine zweibasische Säure zu sein und ist dann nach der Formel $C_{18}H_8O_8 = 2\,HO.C_{18}H_6O_6$ zusammengesetzt. Sie ist isomer mit der Benzoglycolsäure. — Die folgenden Salze sind theils direct, theils durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz dargestellt.

Das Kalisalz ist leicht löslich, krystallisirt in langen Nadeln und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Das Natronsalz krystallisirt in Warzen, verhält sich im Uebrigen dem Kalisalze gleich. — Auch das Ammoniaksalz ist letzterem sehr ähnlich.

Das Baryt- und Kalksalz sind leicht lösliche, schwierig krystallisirende Verbindungen.

Die Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt mit Eisenchlorid einen stark rothgelben, mit essigsaurem Blei und Quecksilberchlorid nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich einen weissen Niederschlag.

Das Kupfersalz fällt mit hellgrüner Farbe krystallinisch nieder.

Das uvitinsaure Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_{18}H_6O_6$, durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser leichter löslich, und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln von obiger Zusammensetzung. Es schwärzt sich am Lichte langsam.

Die Uvitonsäure ist, wie zuvor bemerkt, in der syrupartigen Flüssigkeit enthalten, woraus sich die Uvitinsäure krystallinisch ausgeschieden hat. Dieselbe zeigt eine stark saure Reaction und kann durch weiteres Eindampfen und Stehen an der Luft nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie ist wie mit Wasser, so auch mit Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar, löst sich ebenfalls in Aether. Beim Erhitzen in einer Retorte bläht sie sich stark auf und verkohlt zuletzt unter Ausstossung brenzlicher Dämpfe.

Durch concentrirte kochende Salpetersäure wird sie oxydirt, beim Concentriren der sauren Flüssigkeit scheiden sich Krystalle von Oxalsäure und Uvitinsäure ab. Die Mutterlauge enthält noch eine andere, nicht weiter untersuchte syrupartige Säure, welche unkrystallinische Salze bildet.

Die Uvitonsäure ist eine viel stärkere Säure als die Uvitinsäure und vereinigt sich direct mit den Oxyden und kohlensauren Verbindungen der schweren Metalle zu neutralen Salzen.

Diese Salze sind fast alle in Wasser sehr leicht löslich, und bleiben beim Verdampfen als amorphe Massen zurück. Unlösliche Verbindungen bildet die Säure mit Eisenoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd. Die salpetersauren Salze dieser Basen werden durch wässrige Uvitonsäure gefällt.

Uvitonsaurer Baryt: $5 BaO . 2(C_{18}H_{10}O_{12}) + 4 HO$, ist durch Sättigen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Baryt und durch Fällen der klaren Lösung mit absolutem Alkohol erhalten. Nach dem Auswaschen mit alkoholhaltigem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure ist das Salz ein lockeres weisses, ziemlich luftbeständiges Pulver. Der noch feuchte Niederschlag zerfliesst an der Luft zu einer gummiartigen Masse. Es verliert bei 120° C. 4 At. Wasser.

Uvitonsaures Zinkoxyd: $5 ZnO . 2(C_{18}H_{10}O_{12}) + 12 HO$, wie die vorige Verbindung dargestellt, ist ein sehr leichtes, luftbeständiges Pulver, welches sich im Wasser mit Hinterlassung von etwas Zinkoxyd löst. Es verliert bei 120° C. 12 At. Wasser.

Uvitonsaures Bleioxyd: $5 PbO . 2(C_{18}H_{10}O_{12}) + 5 HO$, wird durch Fällen der verdünnten Säure mit essigsaurem Bleioxyd erhalten, stellt nach dem Trocknen ein gelblich weisses, in Wasser vollkommen unlösliches Pulver dar. Es verliert über Schwefelsäure 5 At. Wasser.

Uvitonsaures Kupferoxyd: $3 CuO . C_{18}H_{10}O_{12} + 4 HO$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd und Fällen der klaren Lösung mit absolutem Alkohol erhalten, ist ein hellgrünes Pulver, in Wasser mit Hinterlassung von etwas Kupferoxydhydrat löslich. Es verliert bei 120° C. 4 At. Wasser.

Das Silbersalz wird in der Wärme und am Lichte rasch geschwärzt.

Aus der Zusammensetzung obiger Salze lässt sich weder das Atomgewicht noch die Basicität der Uvitonsäure bestimmen. Muthmaasslich ist dieselbe ein Säuregemisch.

Die Zersetzung, welche die Brenztraubensäure oder vielmehr das Seite 523 beschriebene unlösliche Barytsalz beim Kochen mit Baryt erleidet, erinnert, wie auch Finck bemerkt, an das Bd. I, S. 688 besprochene Verhalten des glyoxylsauren Kalks.

Nach Finck enthalten:

2 Atome Uvitonsäure	$C_{36}H_{24}O_{28}$
1 Atom Uvitinsäure	$C_{18}H_{8}O_{8}$
3 Atome Oxalsäure	$C_{12}H_{6}O_{24}$
und 6 Atome Wasser	$H_{6}O_{6}$
die Elemente von 11 At. Brenztraubensäure:	$11 \times (C_6H_4O_6) = C_{66}H_{44}O_{66}$

Bernsteinsäurechlorid,

auch Chlorsuccinyl oder Succinylchlorid genannt, ist von Gerhardt und Chiozza[1]) 1853 zuerst beschrieben.

Zusammensetzung: $C_8H_4O_4Cl_2 = (C_4H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2$. — Man erhält es leicht durch Destillation einer Mischung von 1 Aeq. Bernstein-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 87, S. 293.

säure und 2 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor. Das aus Phosphoroxychlorid und Bernsteinsäurechlorid bestehende Destillat wird rectificirt und der bei 180° bis 195° C. übergegangene gesonderte Theil einer neuen Rectification unterworfen; das bei 190° C. Uebergehende ist reines Bernsteinsäurechlorid.

Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,39 specif. Gewicht bei 19° C., von erstickendem Geruch, welcher an den von feuchtem Stroh erinnert, krystallisirt bei 0° C. in schönen Tafeln (Heintz), siedet bei 190° C. Beim Kochen erfährt es immer eine partielle Zersetzung mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, weshalb die Siedetemperatur niemals constant bleibt.

An feuchter Luft verwandelt es sich unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen sehr rasch in krystallisirte Bernsteinsäure. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich sofort unter Wärmeentwickelung. In absolutem Alkohol löst es sich unter Erwärmung und erzeugt damit Bernsteinsäureäther.

Brenzweinsäure.

Propylendicarbonsäure, zuerst von V. Rose 1807 beobachtet, in neuerer Zeit am ausführlichsten von Arppe[1]) untersucht.

Zusammensetzung: $2HO . C_{10}H_6O_6 = 2HO . (C_6H_6)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Die Brenzweinsäure ist das dritte Glied der mit der Malonsäure beginnenden Reihe (s. S. 392) von Dicarbonsäuren, und in ihren Eigenschaften der Bernsteinsäure sehr ähnlich. Sie krystallisirt ausserordentlich leicht in farblosen klinorhombischen Säulen mit abgestumpften Endkanten; die einzelnen Krystalle sind meist so zusammengewachsen, dass sie sphärische oder scheibenförmige Gruppen bilden, welche gewöhnlich am Boden des Gefässes zu einem zusammenhängenden Ringe sich an einander reihen. Sie hat einen rein sauren und angenehm kühlenden Geschmack, ähnlich der Citronsäure, ist geruchlos, in Wasser ($1\frac{1}{2}$ Thle. von 20° C.) sehr leicht löslich. Auch Alkohol und Aether nehmen sie in grosser Menge auf. Sie schmilzt bei 110° C., stösst bei wenig höherer Temperatur weisse Nebel aus, siedet bei 190° C. und verflüchtigt sich zum Theil als Anhydrid, wobei der Siedepunkt allmälig auf 220° C. steigt. Bei vorsichtigem Erhitzen bleibt kein Rückstand; bei raschem Erhitzen über ihre Siedetemperatur bilden sich brenzliche Producte und es hinterbleibt etwas Kohle. Auf dem Platinblech erhitzt, entweichen weisse erstickende Dämpfe.

Die Brenzweinsäure entsteht durch trockne Destillation der Weinsäure, ist aber kein unmittelbares Zersetzungsproduct derselben, sondern,

[1]) Dissertation: de acido pyrotartarico, Helsingfors, 1847; im Auszuge in den Annalen der Chemie Bd. 66, S. 73 ff.

wie zuerst Völckel dargelegt hat, ein Zersetzungsproduct der primär erzeugten Brenztraubensäure, und zwar der nicht flüchtigen syrupartigen Modification, welche sich nach der S. 523 gegebenen Gleichung geradezu in Brenzweinsäure und Kohlensäure spaltet.

Beim Erhitzen der Weinsäure für sich entsteht nur wenig Brenzweinsäure, aber viel von der flüchtigen Brenztraubensäure (s. d.); die geringe Menge auftretender Brenzweinsäure verdankt ihre Entstehung der bei jenem Process aus der Brenztraubensäure durch molekulare Umgruppirung ihrer näheren Bestandtheile resultirenden, nicht flüchtigen, syrupartigen Säure. Um eine grössere Ausbeute an Brenzweinsäure zu erzielen, ist es daher nothwendig, beim Erhitzen der Weinsäure die Bedingungen so zu stellen, dass die primär entstehende flüchtige Brenztraubensäure sofort in die nicht flüchtige Modification übergeht. Dieser Zweck wird am besten durch Beimischung von gepulvertem Bimsstein zur Weinsäure erreicht. Nach Arppe ist das zweckmässigste Verfahren zur Darstellung der Brenzweinsäure aus Weinsäure folgendes:

Man mischt Weinsäure mit dem gleichen Gewicht pulverisirten Bimssteins, und erhitzt die Mischung in einer geräumigen Retorte von grünem, nicht zu leicht schmelzbarem Glas über freiem Kohlenfeuer. Die Operation, welche bei Anwendung von 2 Pfd. Weinsäure zur Vollendung etwa 12 Stunden Zeit erfordert, geht ruhig von Statten. Es entwickelt sich Kohlensäure, in die Vorlage geht Brenzweinsäure, Wasser, etwas Essigsäure und brenzliches Oel über, welches letztere das Destillat als dünne Schicht bedeckt, und in der Retorte bleibt eine dunkelbraune Masse zurück.

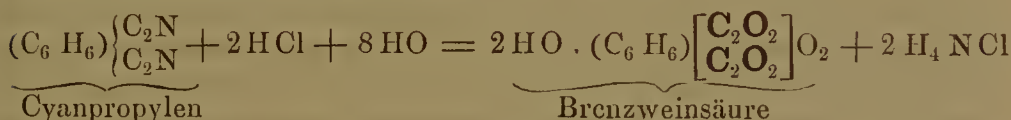
Das flüssige, stark saure Destillat wird mit Wasser verdünnt, hierauf durch ein nasses Filter gegossen, welches das Oel zurückhält, und das Filtrat bei mässiger Wärme zur anfangenden Krystallisation abgedampft. Die Flüssigkeit erstarrt dann nach einiger Zeit zu einer stark gefärbten krystallinischen Masse, welche nach brenzlichem Oel und Essigsäure riecht und nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier eine lichtbraune Farbe hat. Um diese Säure mit möglichst geringem Verlust zu entfärben, empfiehlt Arppe, sie auf eine dicke Lage Fliesspapier auszubreiten, dann mit kleinen Alkohol enthaltenden Glasgefässen zu umgeben und eine geräumige Glasglocke darüber zu stürzen. Die Alkoholdämpfe werden von dem brenzlichen Oel aufgenommen, welches sich damit verflüssigt und allmälig in das Fliesspapier einzieht. Die Brenzweinsäure bleibt zuletzt mit vollkommen weisser Farbe zurück; sie ist jedoch noch nicht völlig rein, wie der anhaftende Geruch ausweist. Sie wird deshalb schliesslich in wässriger Lösung noch einige Zeit lang bei gelinder Wärme mit Salpetersäure digerirt und dann zur Krystallisation abgedampft. Gewöhnlich wird sie durch eine solche Behandlung vollkommen farb- und geruchlos; sie lässt sich von noch beigemengter Salpetersäure, welche die reine Säure nicht angreift, leicht durch Erhitzen bis zum Schmelzen befreien. Eine noch unreine Säure darf nicht auf gleiche

Weise mit Salpetersäure behandelt werden, weil sie dadurch völlig zerstört werden würde.

Die nach dieser Bereitungsmethode gewonnene Ausbeute beträgt ungefähr sieben Procent vom Gewicht der angewandten Weinsäure.

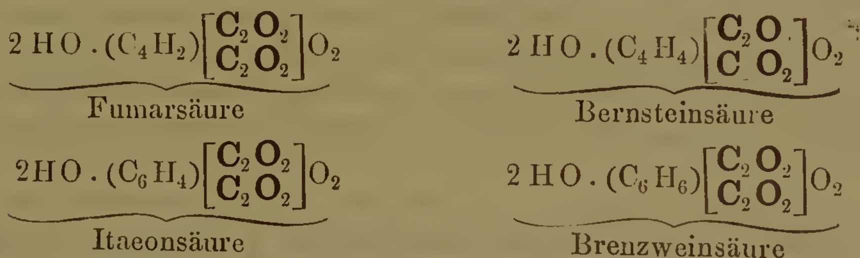
Theoretisch interessant sind zwei andere Bildungsweisen der Brenzweinsäure, welche vor Kurzem, die eine von Simpson, die andere von Kekulé, aufgefunden sind.

Es ist Simpson [1]) gelungen, sie nach demselben Verfahren aus dem von ihm entdeckten Cyanpropylen (durch sechsstündiges Erhitzen mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volumen concentrirter Salzsäure auf 100° C.) darzustellen, nach welchem er schon früher, wie S. 385 erwähnt, das Cyanäthylen in Bernsteinsäure verwandelt hat:



$$\underbrace{(C_6H_6)\left\{\begin{matrix}C_2N\\C_2N\end{matrix}\right.}_{\text{Cyanpropylen}} + 2\,HCl + 8\,HO = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_6)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Brenzweinsäure}} + 2\,H_4NCl$$

Auf Grund der Wahrnehmung, dass die Itaconsäure und die isomeren Citraconsäure und Mesaconsäure bezüglich ihrer Zusammensetzung zur Brenzweinsäure in gleicher Beziehung stehen, wie die Fumarsäure und Maleïnsäure zur Bernsteinsäure:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Fumarsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Itaconsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_6)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Brenzweinsäure}}$$

und gestützt auf die Beobachtung, dass die Fumarsäure und Maleïnsäure durch Einwirkung mit Natriumamalgam unter directer Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in Bernsteinsäure übergehen (s. S. 461), hat Kekulé [2]) auf gleiche Weise die Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure behandelt, und diese drei Säuren in Brenzweinsäure umgewandelt.

Ueber das chemische Verhalten und die Zersetzungen der Brenzweinsäure ist noch wenig bekannt. Kochende Salpetersäure lässt sie unverändert; auch Chlor wirkt auf die wässrige Lösung kaum ein. Beim

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 121, S. 161. Das Cyanpropylen ist eine mit Wasser, Alkohol und Aether leicht mischbare, farblose und neutrale Flüssigkeit von scharfem Geschmack, welche sich bei der Destillation (zwischen 265° und 290° C.) partiell zerlegt. Simpson hat dasselbe durch 16stündiges Erhitzen von Brompropylen mit 2 Aeq. Cyankalium und sehr viel Alkohol in verschlossenen Glasflaschen auf 100° C. gewonnen. Aus der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden, bei 100° C. filtrirten schwarzen flüssigen Masse wird das gebildete Cyanpropylen durch Aether ausgezogen, und dieses nach dem Verdampfen des Aethers durch fractionirte Destillation einigermaassen gereinigt. — [2]) Annalen der Chemie Suppl. Bd. I, S. 338 (1861) und Suppl. Bd. II, S. 94 ff.

Erhitzen mit Schwefelsäure wird sie geschwärzt. Bei der trocknen Destillation, oder besser beim Erhitzen mit Phosphorsäure, zerfällt sie in Wasser und Anhydrid.

Wasserfreie Brenzweinsäure (Brenzweinsäureanhydrid): $(C_6 H_6)\left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O_2$. Wird die Brenztraubensäure mit geschmolzener fein gepulverter Phosphorsäure gemengt und das Gemisch der trocknen Destillation unterworfen, so destillirt ein Theil des Anhydrids als farblose, ölartige Flüssigkeit über. Wenn bald darauf der Retorteninhalt anfängt braun zu werden, so lässt man erkalten, giesst den flüssig bleibenden Theil in eine andere Retorte und destillirt davon bei etwa 190° C. zwei Drittheile ab.

Die auf diese Weise erhaltene wasserfreie Brenzweinsäure ist ein farbloses, bei — 10° C. noch nicht erstarrendes, bei gewöhnlicher Lufttemperatur geruchloses, bei 40° C. nach Essigsäure riechendes Oel von anfangs süsslichem, nachher scharfem und zuletzt saurem Geschmack. Es siedet bei 230° C. und lässt sich unverändert destilliren. Es ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und damit nicht mischbar. Bei längerer Berührung damit verschwindet es, indem es sich damit wieder zu Brenzweinsäurehydrat vereinigt. Rascher wird diese Umwandlung durch wässrige Alkalien bewirkt. Es wird von Alkohol leicht gelöst, und durch Wasser in Oeltropfen wieder gefällt, welche später verschwinden.

Die Umwandlung des Brenzweinsäurehydrats in die wasserfreie Säure erfolgt partiell auch durch blosses anhaltendes Sieden desselben, doch gelingt es auf diese Weise nicht, die Verbindung rein zu bekommen.

Brenzweinsaure Salze. Die Brenzweinsäure bildet meistentheils krystallisirbare Salze; dieselben sind fast alle in Wasser, nur wenige in Alkohol löslich. Sie vertragen eine Hitze von 125° bis 150° C., manche sogar von 200° C., ohne zersetzt zu werden.

Brenzweinsaures Kali: $2\,KO . C_{10} H_6 O_6 + 2\,HO$. Die mit kohlensaurem Kali sehr genau neutralisirte Säurelösung giebt beim Abdampfen in gelinder Wärme eine syrupdicke Flüssigkeit, welche alsbald vollständig zu einer krystallinischen Masse gesteht. Dieses neutrale Salz zerfliesst an der Luft. An trockner Luft oder bei 25° C. verliert es Wasser und verwandelt sich unter bemerkbarer Volumvergrösserung in aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen. Dieselben haben obige Zusammensetzung, sie verlieren ihr Krystallwasser bei 220° C. Sie lösen sich in warmen absolutem Alkohol; das entwässerte Salz ist darin unlöslich.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{10} H_6 O_6$, auf die gewöhnliche Weise bereitet, krystallisirt in grossen durchsichtigen schiefen rhombischen Säulen; ist in Wasser weniger leicht löslich als die neutrale Verbindung, in kochendem Alkohol schwierig löslich.

Brenzweinsaures Natron: $2\,NaO . C_{10} H_6 O_6 + 6\,HO$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten in grossen Blättern; beim raschen Ab-

dampfen erhält man einen Syrup, welcher beim Erkalten krystallinisch gesteht. Jene Krystallblätter zerfallen an der Luft unter Verlust von Wasser zu einem weissen Staub; bei 100° C. ist es wasserfrei. Es wird leicht von Wasser, aber nicht von Alkohol gelöst.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{10}H_6O_6$, ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt über Schwefelsäure in kleinen rhombischen Prismen.

Brenzweinsaures Ammoniak: $2\,H_4NO . C_{10}H_6O_6$, lässt sich nicht durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhalten; man gewinnt es aber leicht durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Brenzweinsäure. Dabei fällt zuerst das saure Salz unlöslich nieder; durch fortgesetztes Einleiten geht der Niederschlag unter Bildung des neutralen Salzes wieder in Lösung, und bei völliger Sättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak scheidet sich letzteres krystallinisch aus (Arppe[1]).

Man stellt es nach Arppe am besten auf die Weise dar, dass man das Ammoniakgas in die alkoholische Säurelösung nur so lange einströmen lässt, bis die Bildung des sauren Salzes eingetreten ist, und dass man dessen vollständige Abscheidung durch Zugiessen von mit Ammoniak gesättigtem Alkohol bewirkt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Hierauf wird das Einleiten des Ammoniakgases erneuert und damit fortgefahren, bis die Lösung fast ganz klar erscheint. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und dann mit Ammoniak vollständig gesättigt. Das hierbei ausfallende neutrale Salz, mit Alkohol ausgewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Von kochendem Alkohol wird es unter Entbindung von Ammoniak in saures Salz verwandelt. Auch das trockne Salz verliert bei gelindem Erwärmen Ammoniak.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{10}H_6O_6$, schiesst aus wässriger Lösung in grossen durchsichtigen Krystallen an. Es schmeckt sehr sauer, ist luftbeständig, in kochendem Alkohol wenig löslich. Die heisse alkoholische Lösung lässt es beim Erkalten als Krystallmehl fällen.

Brenzweinsaurer Baryt: $2\,BaO . C_{10}H_6O_6 + 4\,HO$, ist in Wasser leicht löslich und setzt sich beim Verdunsten desselben als weisses glänzendes Krystallmehl ab, welches aus mikroskopischen schiefen rhombischen Säulen besteht. Es verliert bei 100° C. alles Krystallwasser. Es ist in Alkohol unlöslich.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{10}H_6O_6 + 2\,HO$, wird die neutrale Verbindung mit eben so viel Säure versetzt, als sie schon enthält, und die Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so scheidet sich das saure Salz unter Effloresciren in zu Kugeln strahlig vereinigten Nadeln ab. Es verwittert an der Luft und verliert bei 90° C. die Hälfte seines Wassers, bei 150° C. auch das andere Wasseratom, wobei zugleich auch Säuredämpfe auf-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 87, S. 228.

treten. Alkohol schlägt aus der wässrigen Lösung neutrales Salz nieder.

Brenzweinsaurer Strontian: $2\,SrO \,.\, C_{10}H_6O_6 + 2\,HO$, krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen, daraus durch Alkohol fällbaren Säulen.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}SrO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_6O_6$, bildet kleine perlmutterglänzende Krystalle, welche aus mikroskopischen sechsseitigen Blättchen bestehen. Es ist in Wasser leicht löslich. Alkohol zersetzt es in neutrales Salz und freie Säure.

Brenzweinsaurer Kalk: $2\,CaO \,.\, C_{10}H_6O_6 + 4\,HO$. Die durch Kochen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Kalk erhaltene Lösung setzt das Salz nach dem Eindampfen beim Erkalten als weisses Krystallmehl ab. Es ist in Wasser nicht so leicht löslich wie die vorige Verbindung, und bedarf zur Lösung fast 100 Thle. kochendes Wasser. Es fällt daher auch beim Vermischen von nicht zu verdünnter Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium krystallinisch nieder. Es ist in Alkohol unlöslich, leicht löslich in Essigsäure und Salzsäure; verliert bei 160° C. sein Krystallwasser.

Ein übersaures Salz: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_6O_6 + 2\,(2\,HO \,.\, C_{10}H_6O_6) + 2\,HO$, scheidet sich aus der Auflösung der neutralen Verbindung in überschüssiger Säure beim Verdampfen in gelinder Wärme in kleinen Krystallen ab, welche bei 100° C. unter beginnender Verflüchtigung der Säure ihr Krystallwasser verlieren. — Ein einfach-saures Salz hat nicht dargestellt werden können.

Brenzweinsaure Magnesia: $2\,MgO \,.\, C_{10}H_6O_6 + 6\,HO$. Die wässrige völlig neutrale Lösung, im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, trocknet zu einem zähen Gummi und zuletzt zu einer amorphen, leicht zerreiblichen Masse ein mit 6 At. Wasser, wovon es schon bei 90° C. einen Theil verliert. Tröpfelt man in die zur Syrupconsistenz verdunstete Lösung wenig Wasser, so verwandelt sich der Syrup nach einigen Stunden in eine trockne Krystallmasse, welche aus mikroskopischen sechsseitigen Blättern besteht. Dieses krystallisirte Salz enthält 12 At. Wasser, welche es fast gänzlich bei 130° C. verliert. Beide Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung des zweiten Salzes liefert beim Verdunsten wieder Krystalle, die des ersteren Salzes dagegen einen Syrup, welcher nach Zutröpfeln von Wasser krystallisirt. Das saure Salz ist amorph, gummiartig.

Brenzweinsaure Thonerde: $Al_2O_3 \,.\, C_{10}H_6O_6 + 2\,HO$, fällt beim Vermischen von Chloraluminium mit brenzweinsaurem Natron unlöslich nieder; kann auch durch Kochen der Säure mit Thonerdehydrat erhalten werden. Es ist ein schweres, leicht auszuwaschendes Pulver.

Brenzweinsaures Eisenoxyd. Eisenoxyd und Brenzweinsäure vereinigen sich, wie es scheint, in vielen Verhältnissen. Eisenchlorid er-

zeugt in der Lösung des neutralen Natronsalzes einen rothen schleimigen Niederschlag, der sich nach Zusatz von Salmiak besser absetzt, und dann filtriren lässt. Er ist nach dem Auswaschen und Trocknen braun, in viel Wasser löslich und hat die Zusammensetzung: $Fe_2O_3 . C_{10}H_6O_6 + 4HO$. — Man erhält dieselbe Verbindung durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in kochender wässriger Säure und Ausziehen der zur Trockne verdampften Masse mit Alkohol. Es hinterbleibt dann als rother schleimiger, nach dem Trocknen brauner Rückstand.

Ein Salz von der Zusammensetzung: $Fe_2O_3 . 9C_{10}H_6O_6 + 18HO$, erhält man durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in kalter concentrirter Brenzweinsäure. Die saure Lösung gesteht bald vollständig zu einer rothen Krystallmasse von obiger Zusammensetzung. Durch Behandlung dieser sauren Verbindung mit Alkohol bleibt das neutrale Salz: $2Fe_2O_3 . 3C_{10}H_6O_6$, als ziegelrothes in Wasser unlösliches Pulver zurück.

Wird Eisenchlorid bis zur röthlichen Färbung mit Ammoniak und darauf mit brenzweinsaurem Natron versetzt, so setzt sich die Verbindung: $4Fe_2O_3 . 3C_{10}H_6O_6 + 6HO$, als schleimiger Niederschlag ab, welcher nach dem Auswaschen erst mit verdünntem Salmiak, dann mit Wasser, und nach dem Trocknen braun erscheint.

Noch stärker basische Salze erhält man durch Zusatz von mehr Ammoniak zum Eisenchlorid und durch Behandlung der basischen Salze mit Ammoniak selbst.

Brenzweinsaures Manganoxydul: $2MnO . C_{10}H_6O_6 + 6HO$. Es wird aus der schwach sauer reagirenden wässrigen Lösung durch Alkohol als flockiger, bald körnig werdender amorpher Niederschlag gefällt, hält bei 200° C. noch 2 At. Wasser zurück.

Brenzweinsaures Zinkoxyd: $2ZnO . C_{10}H_6O_6 + 6HO$. Wird kochende Brenzweinsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt und die Lösung eingedampft, so hinterbleibt eine gummiartige Masse, worin sich allmälig weisse Körner bilden, und welche bei geringem Wasserzusatz ganz in eine körnige Masse übergeht von jener Zusammensetzung. Es hält bei 200° C. noch 2 At. Wasser zurück.

Beim Uebergiessen jener gummiartigen Masse mit Alkohol scheidet sich eine Verbindung mit 2 At. Wasser als käsiger Niederschlag aus; derselbe wird nach einiger Zeit dicht und körnig. Er verliert sein Wasser erst bei 200° C. Durch Wasser wird er zersetzt mit Hinterlassung eines unlöslichen basischen Salzes.

Wird die schwach saure, nicht ganz mit Zinkoxyd gesättigte Salzlösung mit Alkohol versetzt, so fällt das Salz ohne Krystallwasser als leichtes Pulver nieder. Es löst sich in warmem Wasser vollständig, die klare Lösung trübt sich beim Kochen.

Brenzweinsaures Nickeloxydul: $2NiO.C_{10}H_6O_6 + 4HO$, bleibt beim Ausziehen der zur Trockne abgedampften Lösung des sauren Sal-

zes mit Alkohol als grünes, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver zurück. Verliert erst unter 200⁰ C. alles Krystallwasser.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix}NiO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{10}H_6O_6 + 2HO.C_{10}H_6O_6 + 2HO$. Die durch Auflösen von Nickeloxydulhydrat in wässriger Brenzweinsäure erhaltene Lösung wird beim Verdunsten über Schwefelsäure erst zu einem Syrup, und hernach zu einer Krystallmasse von jener Zusammensetzung, welche bei 115⁰ C. unter Verlust von Wasser schmilzt und schon bei 120⁰ C. saure Dämpfe ausstösst. Alkohol zieht daraus freie Säure aus und hinterlässt das neutrale Salz.

Brenzweinsaures Bleioxyd: $2PbO . C_{10}H_6O_6 + 4HO$, fällt beim Vermischen des Natronsalzes mit salpetersaurem Bleioxyd amorph nieder, ist in überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd etwas löslich und setzt sich aus dieser Lösung beim Stehen in kleinen mikroskopischen Nadeln ab. Die freie Säure fällt essigsaures Bleioxyd nach einiger Zeit in kleinen Nadeln. Es ist in kochendem Wasser in kleiner Menge löslich und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab.

Das basische Salz: $2PbO.C_{10}H_6O_6 + 4PbO$, fällt auf Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd zu der Lösung des Natronsalzes unlöslich und frei von Krystallwasser nieder. Durch Behandlung mit Ammoniak entsteht ein noch basischeres Salz.

Brenzweinsaures Kupferoxyd: $2CuO . C_{10}H_6O_6 + 4HO$, scheidet sich beim Vermischen des Natronsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd als amorpher blauer, auch in Alkohol unlöslicher Niederschlag aus. Es verliert sein Wasser bei 130⁰ C., zersetzt sich über 200⁰ C. unter Ausstossung saurer, nach Buttersäure riechender Dämpfe.

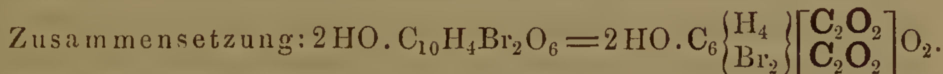
Brenzweinsaures Cadmiumoxyd: $2CdO . C_{10}H_6O_6 + 6HO$. Die durch Auflösen von kohlensaurem Cadmiumoxyd in heisser Brenzweinsäure erhaltene gesättigte Salzlösung gesteht beim Erkalten zu einer gummösen Masse, welche nach dem Uebergiessen mit wenig Wasser beim Verdunsten über Schwefelsäure fast ganz zu einem Pulver wird. Es ist durch Abpressen zwischen Fliesspapier zu reinigen. Es wird aus der wässrigen Lösung auch durch Alkohol gefällt. Bei 200⁰ C. verliert es unter partieller Zersetzung nur 4 At. Wasser.

Brenzweinsaures Silberoxyd: $2AgO . C_{10}H_6O_6$, fällt beim Vermischen des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd unlöslich nieder. Der weisse Niederschlag besteht aus mikroskopischen Krystallnadeln. Es ist in siedendem Wasser nur wenig löslich, leichter bei Gegenwart von etwas Ammoniak, und krystallisirt dann beim Erkalten in mikroskopischen Prismen.

Brenzweinsaures Aethyloxyd: $2C_4H_5O.C_{10}H_6O_6$, wird wie der Bernsteinsäureäther dargestellt, am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-alkoholische Lösung der Brenzweinsäure. Ueber Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, ist es ein farbloses, aromatisch riechendes, bitter schmeckendes Oel von 1,016 specif. Gewicht bei 18,5⁰ C.,

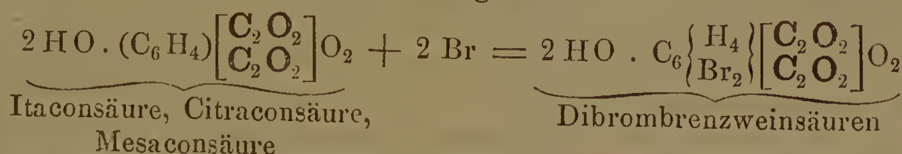
siedet mit partieller Zersetzung bei 218° C.; ist mit Alkohol und Aether leicht mischbar, in Wasser unlöslich, zersetzt sich damit aber allmälig in Brenzweinsäure und Alkohol.

Dibrombrenzweinsäuren.


Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{10}H_4Br_2O_6 = 2\,HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Die Dibrombrenzweinsäure ist noch nicht direct aus der Brenzweinsäure dargestellt; sie entsteht aber leicht aus den drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure, welche sich von der Brenzweinsäure durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden, durch directe Aufnahme von je 2 At. Brom. Kekulé[1]), welcher ganz vor Kurzem dieses Verhalten sorgfältig studirt hat, hat ausserdem gefunden, dass die Producte, welche durch Vereinigung der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure mit 2 At. Brom entstehen, nicht identisch, sondern wie jene drei Säuren nur isomer sind, was offenbar auf einer Verschiedenheit in der molekularen Zusammensetzung seinen Grund hat. Die möglichen Ursachen dieser Isomerien sollen später im Anhange zur Beschreibung der Itaconsäure etc. ausführlicher erörtert werden.

Jene drei isomeren Dibrombrenzweinsäuren sind von Kekulé, um durch die Namen an ihre Abstammung zu erinnern, als Itadibrombrenzweinsäure, Citradibrombrenzweinsäure und Mesadibrombrenzweinsäure unterschieden. Ihre Beziehung zu der Itaconsäure und den isomeren Säuren wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:


$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure}} + 2\,Br = \underbrace{2\,HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Dibrombrenzweinsäuren}}$$

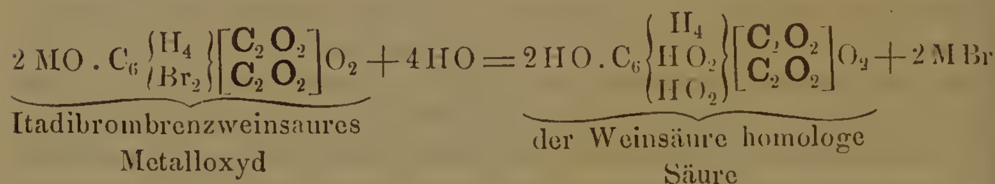
Itadibrombrenzweinsäure. Die Vereinigung der Itaconsäure mit Brom geschieht ausserordentlich leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man übergiesst 200 Gramme Itaconsäure mit 200 bis 250 Grm. Wasser und 250 Grm. Brom. Die Mischung erwärmt sich von selbst auf 60° bis 70° C., die Itaconsäure löst sich auf, und nach wenigen Minuten ist alles Brom verschwunden. Beim Erkalten scheidet sich die grösste Menge der erzeugten Dibrombrenzweinsäure als feste Krystallkruste aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird noch mehr davon erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist sie fast ganz rein.

Die Itadibrombrenzweinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung in farblosen Krystallkrusten aus. Bei langsamem Verdunsten

---

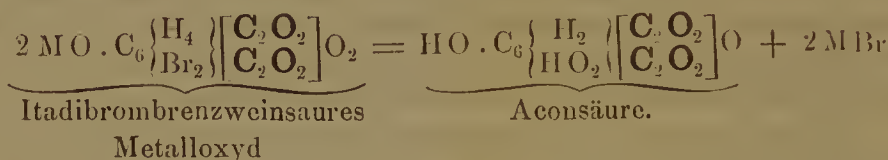
[1]) Annalen der Chemie, Supplement I (1861), S. 339 und Supplement II, S. 94 ff.

erhält man zuweilen durchscheinende, gut ausgebildete Krystalle. Sie enthält die beiden Bromatome nur lose gebunden. Wie schon S. 533 besprochen ist, geht sie durch Behandlung mit Natriumamalgam in wässriger Lösung sofort in Brenzweinsäure über. Auch ihre Salze erfahren in wässriger Lösung beim Erhitzen so leicht eine Zersetzung unter Bildung von Brommetall, dass bei ihrer Darstellung jede Erwärmung vermieden werden muss. Bei dieser Zersetzung treten immer beide Atome Brom gleichzeitig als Brommetall aus, entweder unter Zersetzung von 2 At. Wasser und unter Bildung einer der Weinsäure homologen Säure im Sinne folgender Gleichung:



$$\underbrace{2\,MO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Itadibrombrenzweinsaures Metalloxyd}} + 4\,HO = \underbrace{2\,HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{der Weinsäure homologe Säure}} + 2\,MBr$$

oder unter der Bildung der einbasischen Aconsäure:



$$\underbrace{2\,MO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Itadibrombrenzweinsaures Metalloxyd}} = \underbrace{HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O}_{\text{Aconsäure.}} + 2\,MBr$$

Die erstere Zersetzung erfolgt, wenn man frisch gefälltes Silberoxyd in wässrige Itadibrombrenzweinsäure einträgt und die Ausscheidung von Bromsilber durch gelindes Erwärmen unterstützt.

Wenn alles Brom ausgefällt ist, filtrirt man ab, fällt das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff und dampft die abfiltrirte Flüssigkeit ein. Der erhaltene dicke Syrup setzt erst nach langem Stehen Krystalle ab, welche Kekulé für jene der Weinsäure homologe Säure hält. Auch gab ihr bei 150° C. getrocknetes Barytsalz bei der Analyse Zahlen, welche gut mit der nach der Formel: $2\,BaO\,.\,C_{10}H_6O_{10}$, berechneten Zusammensetzung übereinstimmen.

Die Umwandlung der Itadibrombrenzweinsäure in Aconsäure geschieht durch Kochen der wässrigen Lösung des Natronsalzes.

Citradibrombrenzweinsäure. Die Vereinigung der Citraconsäure mit Brom erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme. Hat man der Mischung nur wenig Wasser hinzugefügt, so erhält man einen dicken Syrup, welcher allmälig zu einem Brei von feinen Krystallen erstarrt. Da das Product in Wasser sehr löslich ist, so ist die Reindarstellung mit grossem Verlust verbunden.

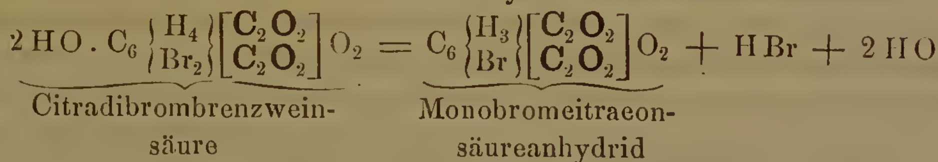
Die reine Citradibrombrenzweinsäure ist völlig weiss, in Wasser viel leichter löslich als die Itadibrombrenzweinsäure, und wird daher nicht in deutlichen Krystallen, sondern meist in krystallinischen Krusten erhalten. Durch freiwillige Verdunstung zur Syrupsconsistenz gebracht, setzt sie sich allmälig in blumenkohlartigen Massen ab, welche aus

mikroskopischen Krystallen bestehen. Auch in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich.

Von ihren Salzen hat Kekulé nur das Kalksalz: $2\,CaO\,.\,C_6H_4Br_2O_6$ (bei 120° C.) beschrieben. Es entsteht, wenn man die wässrige Säure mit Ammoniak nahezu neutralisirt, die noch schwach saure Flüssigkeit mit concentrirter Chlorcalciumlösung vermischt und dann Alkohol zufügt. Das Salz scheidet sich bei Anwendung concentrirter Lösungen als weisses Krystallpulver, aus verdünnterer Flüssigkeit in deutlicheren Krystallen ab. Die einmal gefällte Verbindung löst sich hernach in Wasser nur wenig auf.

Die Citradibrombrenzweinsäure wird in wässriger Lösung durch Behandlung mit Natriumamalgam wie die Itadibrombrenzweinsäure leicht in Brenzweinsäure umgewandelt.

Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Bromwasserstoffsäure, Wasser und Monobromcitraconsäureanhydrid:



$$2\,HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 = C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 + HBr + 2\,HO$$

Citradibrombrenzweinsäure — Monobromcitraconsäureanhydrid

Wesentlich verschieden von der Itadibrombrenzweinsäure zeigt sich die Citradibrombrenzweinsäure beim Kochen ihrer Salzlösungen. Während nämlich jene dadurch beide Bromatome verliert, tritt aus dieser nur 1 At. Brom in Form von Bromwasserstoff aus unter gleichzeitigem Freiwerden von 1 At. zweibasischer Kohlensäure. Das übrigbleibende bromhaltige Product ist eine einbasische Säure, welche ihrer Zusammensetzung nach als monobromirte Crotonsäure (vergl. S. 11) angesehen werden kann:



$$2\,HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 = HO\,.\,C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O + HBr + C_2O_4$$

Citradibrombrenzweinsäure — Bromcrotonsäure

Für diese Zersetzung ist es gleichgültig, ob man eine saure oder neutrale Salzlösung zum Kochen erhitzt, oder ob dieselbe einen Ueberschuss von freier Basis enthält. Beim Kochen der Kalksalzlösung entweicht viel Kohlensäure, und die eingedampfte Flüssigkeit setzt während des Erkaltens den bromcrotonsauren Kalk in weissen Krystallwarzen ab. — Fügt man zu einer kochenden wässrigen Lösung der Citradibrombrenzweinsäure so lange kohlensaures Natron, als die Lösung noch sauer reagirt, so gewinnt man ebenfalls bromcrotonsaures Natron.

Die **Bromcrotonsäure** wird aus den concentrirten Salzlösungen durch Mineralsäuren gefällt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, gewinnt man sie in langen platten Nadeln, der Benzoësäure sehr ähnlich. Sie hat einen eigenthümlichen, an Buttersäure erinnernden Geruch, schmilzt bei 65° C., beim Erhitzen mit wenig Wasser schon unter 50° C., ist unzersetzt flüchtig, löst sich leicht in heissem,

schwer in kaltem Wasser. — Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser verwandelt sie in Buttersäure.

Mesadibrombrenzweinsäure. Brom und Mesaconsäure vereinigen sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst beim Erhitzen auf 60° bis 80° C. Durch freiwilliges Verdunsten der Lösung scheidet sich das Product in grossen, halb durchsichtigen harten Warzen ab. Die Mesadibrombrenzweinsäure ist in Wasser weit weniger löslich als die Citradibrombrenzweinsäure, aber löslicher als die Itadibrombrenzweinsäure. — Beim Kochen der wässrigen Lösung ihrer Salze erleidet sie die nämliche Zersetzung wie die Citradibrombrenzweinsäure, in Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und Bromcrotonsäure. Es entsteht keine Aconsäure.

Aconsäure.

Mit diesem Namen hat Kekulé [1]) die zuvor schon besprochene, durch ihre Bildungsweise wie durch ihre Zusammensetzung gleich interessante einbasische Säure belegt, welche aus den itadibrombrenzweinsauren Salzen mit alkalischer oder erdalkalischer Basis beim Kochen mit Wasser entsteht.

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_{10}H_3O_7 = HO \,.\, C_6\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]O.$

Kocht man eine wässrige Lösung von itadibrombrenzweinsaurem Natron, so wird die Flüssigkeit unter Bildung von Bromnatrium bald sauer von freier Aconsäure. Fügt man während des Kochens noch so viel kohlensaures Natron hinzu, dass auf 1 Aeq. der Itadibrombrenzweinsäure im Ganzen 3 Aeq. Natron kommen, so krystallisirt nach dem Erkalten der hinlänglich concentrirten Flüssigkeit aconsaures Natron als grosse Blättchen in ziemlicher Menge.

Die Aconsäure, welche Kekulé aus diesem Natronsalz durch Zersetzung mit Salzsäure abgeschieden und vermuthlich mit Aether extrahirt hat, ist krystallisirbar und in Wasser sehr löslich. Weitere Angaben fehlen zur Zeit noch; auch von den Salzen sind bloss die Natron- und Barytverbindungen untersucht.

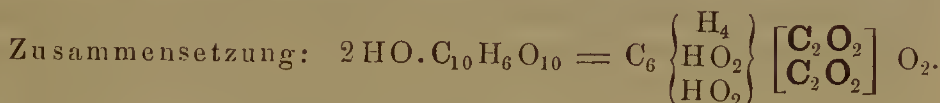
Aconsaures Natron: $NaO \,.\, C_{10}H_3O_7 + 6\,HO$, krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten, neutral reagirenden wässrigen Lösung in dünnen rhombischen Tafeln, welche vollkommen durchsichtig sind. Beim langsamen Verdunsten erhält man grosse, prachtvoll ausgebildete wasserhelle Krystalle. Es verwittert langsam an trockner Luft und verliert bei 100° C. alles Krystallwasser.

Aconsaurer Baryt: $BaO \,.\, C_{10}H_3O_7$ (bei 150° C.). Wird Dibrombrenzweinsäure mit Baryt neutralisirt und die Lösung gekocht, so wird sie unter Bildung von Brombaryum rasch sauer; trägt man dann unter fortgesetztem Kochen noch so lange kohlensauren Baryt ein, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, filtrirt ab, und setzt zu der durch

[1]) Annalen der Chemie, Suppl. I. (1861) S. 347.

Abdampfen concentrirten Flüssigkeit Alkohol, so fällt der aconsaure Baryt in weissen Flocken nieder. Das Salz wird mit Alkohol ausgewaschen. Es zerfliesst sehr leicht, auch ist es schwer, es aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt zu erhalten.

Dioxybrenzweinsäure.



Zusammensetzung: $2HO.C_{10}H_6O_{10} = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\ HO_2\\ HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Diese der Weinsäure homologe Säure ist von Kekulé und kurz darauf von Löwig auf ganz verschiedene Weise gewonnen.

Wie das dibrombernsteinsaure Silberoxyd beim Kochen mit Wasser in Bromsilber und optisch unwirksame Weinsäure (s. S. 427) übergeht, so verwandelt sich nach Kekulé[1]) die der Dibrombernsteinsäure homologe Dibrombrenzweinsäure, und zwar die Itadibrombrenzweinsäure (s. S. 540) bei gleicher Behandlung in jene Dioxybrenzweinsäure. Kekulé hat über dieselbe nichts weiter angegeben, als dass ihre Lösung zu einem dicken Syrup eintrockne, woraus erst nach langem Stehen sich Krystalle absetzen, und dass ihr bei 150° C. getrocknetes Barytsalz nach der Formel: $2BaO.C_{10}H_6O_{10}$ zusammengesetzt sei.

Die nämliche Säure, oder wenigstens eine Säure von gleicher Zusammensetzung hat Löwig[2]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther bei Gegenwart von wässrigem Alkohol erhalten. Derselbe hat darüber folgende kurze Mittheilung gemacht.

Uebergiesst man breiartiges Natriumamalgam, welches auf 100 Thle. Quecksilber 3 Thle. Natrium enthält, mit 80procentigem Weingeist, und fügt Oxaläther in kleinen Quantitäten hinzu, so findet während des Umschüttelns eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt, weshalb für gute Abkühlung zu sorgen ist. Es scheidet sich sofort, ohne dass Gas entweicht, eine blendend weisse Salzmasse aus, welche aus einem Gemenge von oxalsaurem und dioxybrenzweinsaurem Natron besteht. Da ersteres auch in 50procentigem Alkohol kaum löslich ist, so kann man die Trennung beider Salze fast vollständig leicht dadurch bewirken, dass man nach und nach so viel Wasser hinzufügt, bis eine abfiltrirte Probe mit Chlorcalcium eine schwache Trübung hervorbringt. Das dioxybrenzweinsaure Natron bleibt dann in Lösung, aus welcher man das Natron durch eine weingeistige Lösung von Oxalsäure ausfällt.

Die Dioxybrenzweinsäure bleibt nach dem Abdampfen als farblose, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche Masse zurück.

---

[1]) Annalen der Chemie, Supplement I. (1861), S. 346. — [2]) Mitgetheilt in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der Schlesischen Gesellschaft, März 1862. — Löwig nennt diese Säure Glycoläpfelsäure, da sie sich von der Aepfelsäure durch den Mehrgehalt von $C_2H_2O_2$ unterscheidet, und zu ihr in gleicher Beziehung steht, wie die Glycolsäure zur Ameisensäure.

Es ist Löwig nicht gelungen, sie zum Krystallisiren zu bringen. Sie hat einen rein sauren Geschmack, giebt mit Kalk und Baryt, wie auch mit anderen Basen in Wasser lösliche Salze, welche meist zu gummiartigen Massen eintrocknen. Das saure Barytsalz krystallisirt sehr schön.

Ob diese Säure mit jener von Kekulé aus der Dibrombrenzweinsäure dargestellten Verbindung identisch oder nur isomer ist, und ob dieselben im letzteren Falle sich ebenso zu einander verhalten, wie die verschiedenen Dioxybernsteinsäuren (s. S. 474), ist durch genauere Untersuchungen noch zu ermitteln.

Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Lepargylsäure.

Diese Namen führen die vier in der Bernsteinsäurereihe auf die Brenzweinsäure folgenden kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Säuren mit 12, 14, 16 und 18 At. Kohlenstoff. So viele Chemiker sich auch mit der Untersuchung derselben beschäftigt haben, so hat doch, wie unlängst von Arppe[1]) nachgewiesen ist, keiner derselben eine dieser Säuren rein dargestellt. Was man als Adipinsäure, Pimelinsäure und Korksäure beschrieben hat, ist immer nur ein meist Bernsteinsäure haltiges Gemenge mehrerer Körper gewesen. Dasselbe gilt von der Lepargylsäure, welche neuerdings von Wirz[2]) beschrieben ist. Der Grund hiervon liegt darin, dass jene Säuren bei ihrer Darstellung stets zugleich mit einander erzeugt werden, und dass sie bei ihrer grossen Aehnlichkeit schwer von einander zu trennen sind. Wirz hat zwar die Methode der fractionirten Fällung auf diese Gemische angewandt, allein, wie es scheint, nicht in ganz rationeller Weise, jedenfalls nicht mit dem gewünschten Erfolg.

Jenes Säuregemisch wird durch Oxydation verschiedener Fette und fetter Säuren mittelst Salpetersäure gewonnen, und findet sich nach anhaltendem Erhitzen in der rückständigen sauren Flüssigkeit, woraus die in verschiedenem Grade in Wasser löslichen einzelnen Säuren nach gehöriger Concentration und Entfernung der überschüssigen Salpetersäure durch Abdampfen nach einander krystallisiren. Durch wiederholtes Umkrystallisiren glaubte man sie rein erhalten zu haben.

Was von vornherein ein Misstrauen gegen die Reinheit der so dargestellten Verbindungen erweckt, ist der Umstand, dass man die Adipinsäure, Pimelinsäure und Korksäure immer nur in Krusten und Krystallwarzen erhalten hat, während die niederen Glieder dieser Säurereihe, die Malonsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure, sowie das kohlenstoffreichere Glied, die Sebacinsäure, in deutlichen meist sehr regelmässigen Krystallen anschiessen. Arppe hat unlängst nun auch die, wie es scheint, reine Korksäure in grösseren Krystallen erhalten.

Die Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Säuren wird wesent-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 143 ff. — [2]) Daselbst, Bd. 104, S. 257 ff.

lich noch dadurch erhöht, dass bei der Oxydation der Fette und fetten Säuren durch Salpetersäure neben ihnen zugleich noch eine zweite Reihe ähnlicher homologer Verbindungen erzeugt wird, nämlich die denselben zugehörenden Oxyverbindungen. Zu diesen gehört unstreitig die von Arppe Oxypyrrholsäure genannte Säure, und zwar ist dieselbe, wie Arppe selbst vermuthet, Oxypimelinsäure. Die unter dem Namen Lipinsäure zuerst von Laurent beschriebene, bei Oxydation der Oelsäure mit Salpetersäure erhaltene Säure, welche er nach der Formel: $2\,HO.C_{10}\,H_6\,O_8$ zusammengesetzt fand, welche aber unlängst Wirz für isomer mit der Pyroweinsäure erklärte, ist muthmasslich nichts anderes, als reine Bernsteinsäure oder mit Bernsteinsäure verunreinigte Oxybrenzweinsäure. Vielleicht ist auch die von Laurent als Azelaïnsäure beschriebene Säure eine solche Oxysäure (Oxysebacinsäure?).

Bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse über jene bis jetzt nur im unreinen Zustande bekannten homologen Glieder der Bernsteinsäurereihe beschränke ich mich darauf, unter Verweisung auf die betreffenden Originalarbeiten, statt der ausführlicheren Beschreibung jener Säuren, aus den verschiedenen Angaben über ihre gemeinsame Bildung und Trennung nur das Wesentlichste kurz mitzutheilen.

Für die Darstellung jenes Säuregemisches aus Oelsäure hat Laurent[1]) folgende Vorschrift gegeben:

Man kocht 1 Thl. (200 bis 300 Gramm) Oelsäure mit 1 Thl. concentrirter Salpetersäure etwa 2 Stunden lang in einer tubulirten Retorte, trennt dann die saure wässrige Flüssigkeit von der darauf schwimmenden Fettschicht, kocht diese mit der gleichen Menge Salpetersäure aufs Neue, und wiederholt diese Operationen, bis nach etwa zwölfstündigem Kochen mit mehrfach erneuter Salpetersäure fast alle Oelsäure zerstört ist. In die Vorlage destilliren hierbei verschiedene flüchtige fette Säuren über (vergl. S. 23). Die mit einander vereinigten salpetersauren Lösungen, welche die nicht flüchtigen Zersetzungsproducte der Oelsäure enthalten, werden auf ein Viertel des Volumens abgedampft, worauf beim Erkalten Korksäure, gemengt mit Azelaïnsäure und einer öligen Substanz, auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Abdampfen und öfteres Abkühlen noch mehr Korksäure in weichen Körnern. Nach noch weiterem Abdampfen der hiervon getrennten Mutterlauge und dreitägigem Stehen in der Kälte krystallisirt die Pimelinsäure, mit noch etwas Korksäure untermengt, in härteren und rauher anzufühlenden Körnern. Die letzte Mutterlauge, welche die Lipinsäure und Adipinsäure enthält, wird bei gelinder Wärme (um Zersetzung und Schwärzung der Masse durch die Salpetersäure zu verhüten) weiter concentrirt und dies nach Trennung der bei mehrtägigem Stehen erhaltenen Krystallisationen so oft wiederholt, als noch etwas auskrystal-

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 66, S. 169.

lisirt. Diese letzteren meist bräunlich gefärbten Krystallisationen bestehen aus einem Gemenge von Lipinsäure und Adipinsäure.

Um die Adipinsäure und Lipinsäure zu trennen, wird das bräunliche Gemenge getrocknet, darauf mit Aether behandelt und die klar abfiltrirte Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Was zuerst auskrystallisirt, ist zumeist Adipinsäure. Die davon abgegossene Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen zur Trockne die Lipinsäure, mit noch etwas Adipinsäure gemengt. Durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man einerseits die Adipinsäure, andererseits die Lipinsäure in grösserer Reinheit, erstere in warzigen Körnern, letztere in Krystallblättchen.

Diejenige Krystallisation, welche vorzugsweise die Pimelinsäure enthält, wird auf ein Filter gebracht, mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, darauf zur Entfernung der noch beigemengten, in Alkohol leichter löslichen Korksäure, mit Alkohol behandelt, und schliesslich aus kochendem Wasser krystallisirt, woraus sie sich beim Erkalten und Abdampfen in weissen harten warzenförmigen Massen absetzt.

Jene erste, Korksäure und Azelainsäure enthaltende Krystallisation wird durch Auflösen in heissem Wasser von der beigemengten öligen Substanz befreit, welche nach längerem Stehen der Flüssigkeit bei 50^{0} bis 60^{0} C. sich grösstentheils zu Boden setzt. Beim Erkalten der davon getrennten Lösung krystallisirt zuerst die Korksäure mit Azelainsäure gemengt aus. Um letztere auszuziehen, wird die auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Krystallmasse fein gepulvert, und mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Aether geschüttelt, welcher alle Azelainsäure, zugleich aber auch etwas Korksänse aufnimmt. Die rückständige Korksäure ist dann noch durch mehrstündiges Kochen mit reiner Salpetersäure und mehrmalige Krystallisation weiter zu reinigen.

Die ätherische Lösung setzt beim Verdunsten zuerst hauptsächlich Korksäure ab. Was zuletzt krystallisirt, enthält meist Azelainsäure, welche jedoch selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht ganz von Korksäure frei ist.

Ueber die Eigenschaften obiger Säuren, welche zum Theil auch aus anderen Materialien gewonnen sind, liegen folgende Angaben vor.

Adipinsäure: $2\,HO\,.\,C_{12}H_8O_6 = 2\,HO\,.\,(C_8H_8)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$. Die nach obigem Verfahren aus Oelsäure bereitete Adipinsäure, welche in schwach bräunlichen, halbkugligen, strahligen Warzen krystallisirt, ist nach Laurent in kaltem Wasser ziemlich leicht, in siedendem Wasser in reichlicher Menge löslich. Auch kochender Alkohol und Aether lösen sie leicht. Sie schmilzt bei 130^{0} C. (Laurent, bei 145^{0} C. nach Bromeis[1]) und gesteht beim Erkalten in platten Nadeln, ist unzersetzt sublimirbar.

Die Adipinsäure ist von Smith[2]) unter den Oxydationsproducten

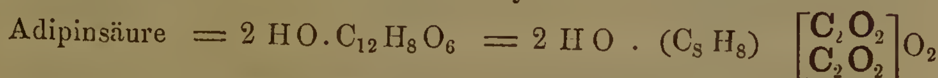
[1]) Annalen der Chemie Bd. 35, S. 105. — [2]) Daselbst Bd. 42, S. 252.

des Wallraths durch Salpetersäure, in reichlicher Menge auch von Malaguti[1]) durch Kochen von Talg mit Salpetersäure, so wie von Wirz[2]) auf gleiche Weise aus dem Cocosöle dargestellt. Letzterer hat dieselbe in halbkugligen, weissen undurchsichtigen, weichen Warzen krystallisirt erhalten, welche bei 140° C. schmelzen, bei weiterem Erhitzen zuerst Wasser ausgeben, und dann ein aus langen feinen Nadeln bestehendes Sublimat liefern. Beim Destilliren verdichtet sich das Uebergehende im Retortenhalse zu einer strahlig krystallinischen Masse, ein anderer Theil beim Erkalten der Retorte in langen Nadeln. Es hinterbleibt nur ein geringer kohliger Rückstand. — 100 Thle. Wasser von 18° C. lösen nach ihm 7,7 Thle. Adipinsäure.

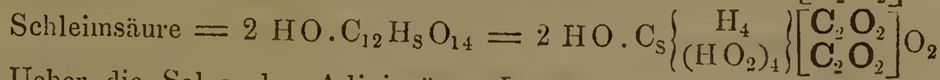
Arppe[3]) hat neuerdings nachgewiesen, dass das, was man bisher als Adipinsäure angesprochen hat, Bernsteinsäure enthält, und dass aus letzterer Säure die Nadeln bestehen, welche beim Erhitzen der Adipinsäure sublimiren.

Noch möge hier Erwähnung finden, dass Crum-Brown durch Erhitzen von Schleimsäure mit wässriger Jodwasserstoffsäure eine flüchtige krystallinische Säure erhalten hat, welche die wirkliche reine Adipinsäure zu sein scheint. Beide, die Schleimsäure und Adipinsäure, enthalten gleichviel Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, unterscheiden sich aber durch den Sauerstoffgehalt, wovon die Schleimsäure 8 Atome mehr enthält als letztere.

Wenn es sich bestätigen[4]) sollte, dass die Schleimsäure durch Jodwasserstoffsäure in Adipinsäure umgewandelt wird, so würde damit die von Crum-Brown gehegte Vermuthung Raum gewinnen, dass die Schleimsäure zur Adipinsäure in ähnlicher Relation stehe, wie die Weinsäure zur Bernsteinsäure, nämlich, dass sie Tetraoxyadipinsäure sei, wie folgende Zusammenstellung der Formeln symbolisch ausdrückt:



$$\text{Adipinsäure} = 2\,HO.C_{12}H_8O_6 = 2\,HO\,.\,(C_8H_8)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$$



$$\text{Schleimsäure} = 2\,HO.C_{12}H_8O_{14} = 2\,HO.C_8\left\{\begin{matrix}H_4\\(HO_2)_4\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$$

Ueber die Salze der Adipinsäure Laurent's ist Folgendes bekannt.

Das Ammoniaksalz schiesst in Nadeln an; das Barytsalz ist in Wasser löslich und kann durch Sättigen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten werden. Es trocknet über Schwefelsäure zu weissen undurchsichtigen, warzigen Massen ein.

Das Strontiansalz wird aus einem Gemisch von Chlorstrontium und adipinsaurem Ammoniak durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt, welche drei bei 130° C. entweichende Atome Krystall-

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3.], Bd. 16, S. 83. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. 104, S. 275. — [3]) Daselbst, Bd. 115, S. 143 ff. und Bd. 120, S. 288 ff. — [4]) Crum-Brown ist noch mit der Untersuchung dieser Umsetzung und der intermediären Producte beschäftigt.

wasser enthalten. — Das Kalksalz mit 2 At. Krystallwasser gleicht der Barytverbindung. — Das Silbersalz scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses Pulver ab. — Ein Eisenoxydsalz fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid mit blass ziegelrother Farbe unlöslich nieder. — Das adipinsaure Aethyloxyd von Malaguti, durch Sättigen der alkoholischen Adipinsäurelösung mit Salzsäuregas erhalten, ist ein gelbliches Oel von starkem Reinettegeruch und bitterm Geschmack, hat 1,001 specif. Gewicht bei 20° C., siedet bei 230° C. unter Zersetzung.

Lipinsäure. Nachdem Arppe nachgewiesen hat, dass die mit dem Namen Lipinsäure belegte Substanz reich an Bernsteinsäure ist, vielleicht ganz aus Bernsteinsäure besteht, hat man freie Wahl, welche im reinen Zustande noch darzustellende Verbindung man als Lipinsäure bezeichnen will. Es erscheint jedoch, um weitere Verwirrung zu vermeiden, zweckmässig, diesen Namen derjenigen Säure zu belassen, für welche Laurent ursprünglich ihn bestimmt hat, nämlich für die Säure von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{10}\,H_6\,O_{10}$, d. i. Oxybrenzweinsäure:

$$2\,HO.C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.$$

Es ist hier zu beachten, dass die procentische Zusammensetzung der Bernsteinsäure und Oxybrenzweinsäure unter sich und zugleich mit der von Laurent für seine Lipinsäure gefundenen Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmen:

Bernsteinsäure	Oxybrenzweinsäure	von Laurent gefunden[1]
C_8 — 40,7	C_{10} — 40,5	C — 40,5
H_6 — 5,1	H_8 — 5,4	H — 5,5
O_8 — 54,2	O_{10} — 54,1	O — 54,0
100,0	100,0	100,0

Auch die Dioxyadipinsäure hat ziemlich genau die nämliche procentische Zusammensetzung, wie die Oxybrenzweinsäure.

Wenn man erwägt, dass die Essigsäure eben so wenig wie die Bernsteinsäure von starker Salpetersäure verändert wird, dass aber die Essigsäure, wenn sie im Entstehungsacte mit Salpetersäure zusammentrifft, wie bei der Oxydation des Alkohols durch diese Säure geschieht, theilweise in Oxyessigsäure und Dioxyessigsäure (s. Bd. 1, S. 676) umgewandelt wird, so gewinnt hiermit die Vermuthung Halt, dass die Bernsteinsäure und deren Homologe, wo sie sich durch einen ähnlichen Process, durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, erzeugen, im Augenblicke der Entstehung gleichfalls Oxy- und vielleicht auch Dioxyverbindungen bilden. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, erscheint es nicht bloss als möglich, sondern sogar als sehr

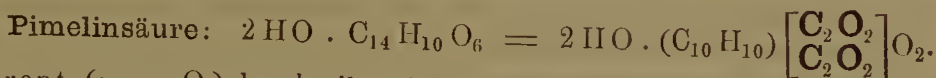
---

[1] Die angegebene procentische Zusammensetzung ist aus Laurent's Analyse mit Zugrundelegung des Atomgewichts für den Kohlenstoff: C = 6 berechnet.

wahrscheinlich, dass bei jenem Process neben der Bernsteinsäure zugleich auch Aepfelsäure und Weinsäure, und neben der Brenzweinsäure die Oxybrenzweinsäure u. s. f. entstehen, auf deren Anwesenheit man bei wiederholter Untersuchung besonders die Aufmerksamkeit zu richten haben dürfte. Die von Laurent untersuchte, Lipinsäure genannte Substanz mag demnach sehr wohl ein Gemenge von Bernsteinsäure und Oxybrenzweinsäure gewesen sein, für welche letztere der Name Lipinsäure beibehalten werden mag.

Noch ist die Brenzweinsäure unter jenen Oxydationsproducten der Fette nicht aufgefunden, jedenfalls in Folge der Schwierigkeit, sie von der Bernsteinsäure und den verwandten Säuren zu trennen. Vielleicht hat die Substanz, welche Wirz [1]) als Lipinsäure beschreibt, für welche er aber eine ganz andere procentische Zusammensetzung gefunden hat, als früher Laurent, ausser Bernsteinsäure und Adipinsäure, deren Mischung zu gleichen Atomen, dieselbe procentische Zusammensetzung wie Brenzweinsäure zeigt, wirklich Brenzweinsäure enthalten. Die geringe Uebereinstimmung jener Substanz mit den Eigenschaften der Brenzweinsäure ist durch den muthmaasslich grossen Gehalt an Bernsteinsäure leicht erklärt.

Die Lipinsäure Laurent's krystallisirt in länglichen Blättchen, viel besser und deutlicher als seine Adipinsäure, löst sich auch leichter als diese in kaltem Wasser, ist flüchtig und lässt sich bei raschem Erhitzen unverändert destilliren oder in schönen sechsseitigen Nadeln sublimiren, schmilzt zwischen 140⁰ und 145⁰ C. Die Dämpfe reizen stark zum Husten. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Prismen. Wird die Lösung desselben mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht zuerst kein Niederschlag, aber nach einiger Zeit setzen sich quadratische Säulen ab, die allmälig in Octaëder übergehen. Nach 24 Stunden ist fast aller lipinsaurer Baryt auskrystallisirt.



Pimelinsäure: $2\,HO\,.\,C_{14}H_{10}O_6 = 2\,HO\,.\,(C_{10}H_{10})\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Laurent (a. a. O.) beschreibt dieselbe als eine Substanz, welche in nadelknopfgrossen, aus kleinen Krystallen zusammengesetzten Körnern krystallisirt, sauer schmeckt, bei 140⁰ C. (bei 134⁰ C. Bromeis) schmilzt, und beim Erkalten zu einer opaken, aus strahligen Gruppen bestehenden Masse erstarrt. Sie destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung, ist in siedendem Wasser sehr löslich; von 18⁰ C. warmem Wasser bedarf sie 35 Thle. zur Lösung. Auch Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Die Pimelinsäure ist ausserdem von Bromeis [2]) untersucht, von Radcliff [3]) aus dem Wallrath, von Gerhardt [4]) aus dem Wachs, von

[1]) Annalen der Chemie Bd. 104, S. 278 ff. — [2]) Daselbst, Bd. 35, S. 104. — [3]) Daselbst, Bd. 43, S. 353. — [4]) Revue scientifique, Bd. 19, S. 13.

Wirz [1]) aus dem Cocosöl durch Erhitzen mit Salpetersäure gewonnen. Letzterer hat den Schmelzpunkt 130° C. für sie gefunden.

Nach Arppe ist das, was man als Pimelinsäure angesehen hat, keine reine Verbindung, sondern stets bernsteinsäurehaltig gewesen. Er hat nämlich nachgewiesen, dass die beim Erhitzen derselben sublimirenden Nadeln Bernsteinsäure sind.

In welchem Grade die Bernsteinsäure in einer Mischung mit Korksäure und den intermediären Gliedern manche ihrer physikalischen Eigenschaften, namentlich Krystallform und überhaupt Krystallisirbarkeit, ferner Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln u. a. m. scheinbar einbüsst, beweist nicht allein der Umstand, dass man dieselbe in den als Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure bezeichneten Producten gänzlich übersehen hat, sondern auch die von Sacc [2]) gemachte, offenbar irrthümliche Angabe, dass aus einem Gemisch von Bernsteinsäure und überschüssiger Korksäure beim Erhitzen mit Salpetersäure Pimelinsäure entstehe, welche vollkommen frei von Bernsteinsäure sei.

Laurent's Pimelinsäure bildet mit Baryt und vielen anderen Basen lösliche Salze. Das Ammoniaksalz fällt Eisenchlorid hellroth, Kupferchlorid grün, salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und Sublimat weiss.

Oxypyrrholsäure. Mit diesem Namen hat Arppe [3]) eine, der Pimelinsäure nahe stehende Verbindung belegt, welche sich nach ihm neben Bernsteinsäure durch Oxydation der Sebacinsäure mittelst Salpetersäure erzeugt. Sie enthält 2 At. Sauerstoff mehr als die Pimelinsäure, und ist als Oxypimelinsäure: $2\,HO.C_{14}H_{10}O_8 = 2\,HO.C_{10}\left\{\begin{matrix} H_9 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]O_2$ anzusprechen.

Schon früher hatte Schlieper [4]) die Einwirkung der Salpetersäure auf die Sebacinsäure studirt und war zu dem Resultate gelangt, dass dieselbe dabei durch Aufnahme von 10 At. Sauerstoff sich geradezu in 2 At. Brenzweinsäure umwandle. — Die Sebacinsäure wird äusserst langsam von der Salpetersäure angegriffen. Um 50 Grm. derselben in die vermeintliche Brenzweinsäure überzuführen, bedarf es acht- bis zehntägigen Kochens mit fünf Pfund Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht. Arppe wies darauf nach, dass diese angebliche Brenzweinsäure ein Gemenge ist von Bernsteinsäure und Oxypyrrholsäure, woraus die erstere durch mehrfach wiederholte Sublimation (bei ohngefähr 170° C.) entfernt werden kann. — In der That hat ein Gemisch von 1 At. Bernsteinsäure und 1 At. Oxypyrrholsäure nahezu die procentische Zusammensetzung von 2 At. Brenzweinsäure.

Die nicht flüchtige, schliesslich zurückbleibende Masse wird durch Thierkohle entfärbt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder ge-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 104, S. 272. — [2]) Daselbst, Bd. 51, S. 229. — [3]) Daselbst, Bd. 95, S. 242 ff. und Bd. 115, S. 155. — [4]) Daselbst, Bd. 70, S. 121 ff.

reinigt. Man erhält so die Oxypyrrholsäure in farblosen, durchsichtigen, ziemlich grossen, spröden, schiefwinkligen Blättchen, welche concentrisch gruppirt sind, von schwach saurem Geschmack. Sie röthet Lackmus deutlich, zersetzt die kohlensauren Salze, ist in 42 Thln. Wasser von 20° C., viel leichter in kochendem Wasser löslich, effloreseirt stark beim Verdampfen der verdünnten wässrigen Lösung, schmilzt bei 130° C., fängt über 150° C. an sich schwach zu bräunen.

Das Natronsalz krystallisirt in Nadeln mit Krystallwasser. Auch das Barytsalz ist in Wasser löslich. Eisenchlorid bewirkt in den neutralen Lösungen der oxypyrrholsauren Salze einen gelbrothen Niederschlag.

Korksäure: $2HO.C_{16}H_{12}O_8 = 2HO.(C_{12}H_{12})\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$. Sie ist bis jetzt ausschliesslich durch Oxydation verschiedener Materialien, besonders der Fette, mittelst Salpetersäure gewonnen, und wurde zuerst von Brugnatelli aus der Korksubstanz dargestellt, woher ihr Name kommt. Wahrscheinlich sind es die fettigen und wachsartigen Bestandtheile des Korkes, denen sie in diesem Falle ihre Entstehung verdankt. Wie von Laurent aus der Oelsäure (s. oben), ist sie später von Bromeis[1]) aus der Stearinsäure, von Tilley[2]) aus dem Ricinusöl, von Sacc[3]) aus dem Leinöl, von Wirz[4]) aus dem Cocosöl dargestellt.

Als die zweckmässigste und ergiebigste Darstellungsmethode wird die von Bromeis angegebene aus Stearinsäure erachtet. Man digerirt käufliche Stearinsäure, wie sie zur Bereitung der Stearinkerzen verwandt wird, mit der zwei- bis dreifachen Menge gewöhnlicher Salpetersäure zuerst bei gelinder Wärme. Etwa nach einer halben Stunde beginnt eine lebhafte Reaction und Gasentwickelung, die leicht so stark wird, dass die Masse überschäumt, wenn das Gefäss nicht hinreichend gross ist und nicht sofort vom Feuer abgenommen wird. Später wird die Gasentwickelung ruhiger. Man fügt dann neue Salpetersäure hinzu und setzt das Kochen unter öfterem Zurückgiessen der überdestillirten Säure fort, bis alles Fett verschwunden ist. Die saure Flüssigkeit wird durch Destillation bis auf das halbe Volumen eingeengt, und hierauf an einen kalten Ort zur Krystallisation hingestellt. Nach 24 Stunden ist fast alle Korksäure, noch gemengt mit Bernsteinsäure, auskrystallisirt. Sie wird auf einem mit Asbest lose verstopftem Trichter mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser weiter gereinigt.

Die so gewonnene Korksäure besteht aus krystallinischen Körnern, welche nach dem Trocknen ein weisses erdiges Ansehen haben, nach Sacc aus kleinen zu blumenkohlförmigen Massen vereinigten Nadeln. Sie schmilzt bei 120° C. (Bromeis), bei 125° C. (Bussy),

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 35, S. 89. — [2]) Daselbst, Bd. 39, S. 166. — [3]) Daselbst, Bd. 51, S. 222. — [4]) Daselbst, Bd. 104, S. 261.

bei 128° C. (Wirz), ohne Wasser zu verlieren, und erstarrt hernach zu einer krystallinischen Masse, sublimirt bei stärkerem Erhitzen in langen Nadeln. Beim Erhitzen in einer Retorte destillirt sie in Oeltropfen über, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Sie ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, röthet Lackmus, ist wenig löslich in kaltem, viel leichter in siedendem Wasser. Sie bedarf etwa der hundertfachen Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 38 Thle. Wasser von 60° C. und 2 Thle. Wasser von 100° C. zur Lösung. Alkohol, besonders heisser, löst sie in reichlicher Menge, Aether weniger leicht.

Nach Arppe [1]) ist jene körnige Korksäure, über deren physikalische Eigenschaften die verschiedenen Angaben nicht ganz übereinstimmen, aus welchem Material sie auch bereitet, und wie oft sie auch aus heissem Wasser umkrystallisirt sein mag, keine reine Substanz, sondern ein Gemisch von Korksäure und Azelaïnsäure, dem zuweilen auch noch Bernsteinsäure beigemengt gewesen sein mag. Um letztere vollständig zu entfernen, empfiehlt Arppe das Säuregemisch zu schmelzen, nach dem Erkalten zu pulvern und dann mit Wasser auszuziehen. Aus der nicht geschmolzen gewesenen Substanz soll Wasser die Bernsteinsäure viel weniger leicht und weniger vollständig wegnehmen.

Wird die so von Bernsteinsäure befreite, beim Umkrystallisiren aus Wasser immer noch wenig krystallinische pulvrige Säure abermals geschmolzen, wieder gepulvert, und mit dem doppelten Volumen kaltem Aether geschüttelt, derselbe abgegossen, durch neuen Aether ersetzt, und dies einige Male wiederholt, so behält man einen Rückstand, dessen nicht zu concentrirte Lösung in heissem Wasser bei langsamem Erkalten nun nicht mehr eine körnige Masse, sondern lange Krystallnadeln in reichlicher Menge absetzt, welche ziemlich reine Korksäure sind. Die ätherische Lösung enthält neben etwas Korksäure hauptsächlich die in Aether viel leichter lösliche Azelainsäure.

Wird diese krystallisirte Korksäure nochmals geschmolzen und hernach auf gleiche Weise mit Aether behandelt, so nimmt diese zwar noch etwas Azelainsäure daraus auf, aber in weit geringerer Menge, als das erste Mal, und die zurückbleibende, wirklich reine Korksäure schiesst aus der wässrigen Lösung nun in fast zolllangen, sehr spröden und wenig glänzenden Nadeln und Blättern an.

Diese reine Korksäure schmilzt nach Arppe bei 145°C., und erstarrt beim Erkalten ausgezeichnet krystallinisch. Sie wird nur wenig von Wasser und Aether, aber leicht von Alkohol gelöst, und scheidet sich beim Verdampfen des Alkohols in sternförmigen Gruppen aus. Ueber ihre Schmelztemperatur erhitzt, verflüchtigt sie sich, wie es scheint, ohne Zersetzung; angezündet brennt sie erst mit leuchtender, dann mit blauer Flamme.

Auch die aus der rohen pulvrigen Korksäure mit kaltem Aether aus-

---

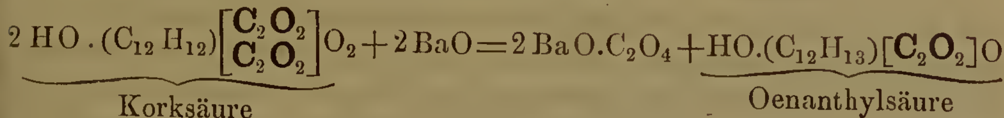
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 143 ff. und Bd. 120, S. 288 ff.

gezogene Azelainsäure ist leicht und schön krystallisirbar. Merkwürdiger Weise wird aber, wie **Arppe** durch einen besonderen Versuch nachgewiesen hat, die Krystallisirbarkeit sowohl der Azelainsäure wie der Korksäure aufgehoben, wenn man beide mit einander mischt. Wird diese Mischung in heissem Wasser gelöst, so scheiden sich beim Erkalten keinerlei Krystalle aus, sondern es setzt sich ein feines krystallinisches Mehl ganz von dem Ansehen jener rohen Korksäure ab.

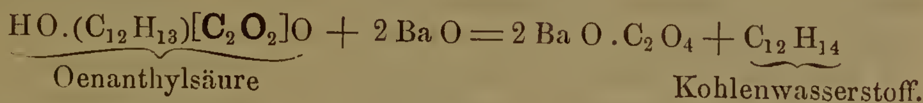
Von der reinen Korksäure ist das chemische Verhalten und sind die Salze noch nicht untersucht. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die unreine pulvrige Korksäure.

Sie wird durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure allmälig zersetzt; rauchende Schwefelsäure zerstört sie unter Schwärzung und Ausgabe von schwefliger Säure. Sie liefert beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure als Destillationsproduct Ameisensäure und später ein hellgelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel.

Eine Mischung von fester Korksäure und überschüssigem Aetzbaryt erfährt nach **Ricke**[1]) beim Erhitzen auf 80° C. eine Zersetzung, es erfolgt eine lebhafte Reaction, wobei sich weisse Dämpfe entwickeln und eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit in die Vorlage übergeht, welche zum grössten Theile aus dem bei 76° C. siedenden Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_{14}$, Caproylwasserstoff oder Amyl-Methyl, besteht. Dieser Kohlenwasserstoff kann als secundäres Zersetzungsproduct der primär entstehenden Oenanthylsäure angesehen werden.



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_{12}H_{12})\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Korksäure}} + 2\,BaO = 2\,BaO.C_2O_4 + \underbrace{HO.(C_{12}H_{13})[C_2O_2]O}_{\text{Oenanthylsäure}}$$



$$\underbrace{HO.(C_{12}H_{13})[C_2O_2]O}_{\text{Oenanthylsäure}} + 2\,Ba\,O = 2\,Ba\,O\,.\,C_2\,O_4 + \underbrace{C_{12}\,H_{14}}_{\text{Kohlenwasserstoff.}}$$

Uebrigens hat **Ricke** gefunden, dass die Oenanthylsäure bei gleicher Behandlung mit Baryt nicht dieselbe Verbindung, sondern ein constant bei 55° C. siedendes Oel liefert.

Jenes Zersetzungsproduct der Korksäure ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,671 specif. Gewicht bei 26° C., siedet bei 76° C., hat einen schwach aromatischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht mit Alkohol und Aether mischbar, leicht entzündbar, wird von concentrirter Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausgabe rother Dämpfe angegriffen, ohne sich mit derselben zu mischen.

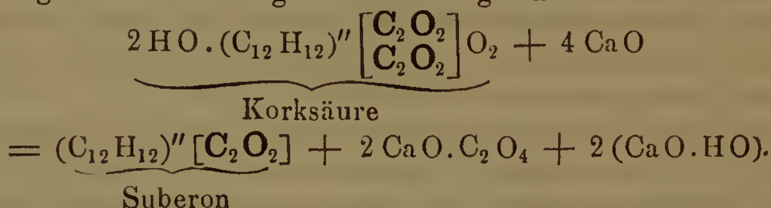
Ein anderes Verhalten zeigt die Korksäure beim Erhitzen mit Aetzkalk[2]). Es geht hierbei ein dickes braunes, angenehm riechendes Oel über, ein Gemenge einer sauerstoffhaltigen Verbindung, des Suberons,

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 105. — [2]) **Boussingault**, daselbst, Bd. 19, S. 308. — **Tilley**, daselbst Bd. 39, S. 166.

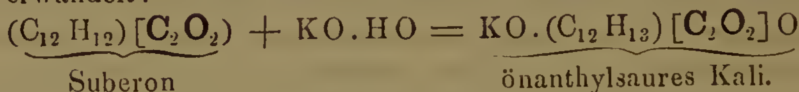
und eines Kohlenwasserstoffs, welchen Tilley für Benzol hält. Durch fractionirte Destillation erhält man ersteres ziemlich rein.

Dieses Suberon, wahrscheinlich nach der Formel $C_{14} H_{12} O_2$ zusammengesetzt, ist eine farblose, nach Tilley bei 176⁰ C. siedende, bei — 12⁰ C. nicht erstarrende ölartige Flüssigkeit von stark gewürzhaftem angenehmen Geruch. Seine Bildung wird bei Annahme jener Zusammensetzung leicht durch folgende Gleichung erklärt:



$$\underbrace{2HO.(C_{12}H_{12})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Korksäure}} + 4\,CaO$$
$$= \underbrace{(C_{12}H_{12})''[C_2O_2]}_{\text{Suberon}} + 2\,CaO.C_2O_4 + 2\,(CaO.HO).$$

Das Suberon kann, wie diese Formel ausdrücken soll, als Derivat der zweibasischen Kohlensäure betrachtet werden, in welcher die beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch das zweiatomige Radical: $C_{12} H_{12}$ ersetzt sind. Wenn diese Vorstellung die richtige ist, so darf man erwarten, dass das Suberon wie das ähnlich constituirte Glyoxal (s. d. Bd. 1, S. 684), durch geeignete Behandlung mit starken Basen die Elemente von 1 At. Wasser assimilirt und sich damit in Oenanthylsäure verwandelt:



$$\underbrace{(C_{12}H_{12})[C_2O_2)}_{\text{Suberon}} + KO.HO = \underbrace{KO.(C_{12}H_{13})[C_2O_2]O}_{\text{önanthylsaures Kali.}}$$

Es wird von heisser Salpetersäure leicht verändert, unter den Oxydationsproducten soll sich nach Boussingault Korksäure (Pimelinsäure?), nach Tilley noch eine zweite, in feinen Nadeln krystallisirende Säure von unbekannter Zusammensetzung befinden. Auch von Chlor wird es unter Bildung von Salzsäuregas lebhaft angegriffen.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz der Korksäure sind in Wasser löslich und gut krystallisirbar. — Das Barytsalz bedarf etwa 60 Thle. Wasser zur Lösung, und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung als weisses Pulver ab. — Das Kalksalz ist etwas leichter löslich. — Das neutrale Bleisalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisse, dichte, käsige Flocken nieder. — In Eisenchloridlösung bewirkt korksaures Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag. — Das Kupferoxydsalz fällt beim Vermischen der Ammoniakverbindung mit schwefelsaurem Kupferoxyd mit blaugrüner Farbe nieder, ist in Wasser wenig löslich. — Das Silbersalz ist ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Das korksaure Aethyloxyd, am besten durch Aetherificiren mittelst Salzsäuregas dargestellt, ist eine farblose, angenehm nach Aepfeln riechende, bei ohngefähr 260⁰ C. siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, nur wenig schwerer als Wasser. — Die Methyloxydverbindung ist jener sehr ähnlich.

Azelaïnsäure. Schon Laurent hat, wie S. 545 erwähnt, beobachtet, dass der aus Oelsäure mittelst Salpetersäure dargestellten Korksäure eine andere in Aether leichter lösliche Säure beigemengt ist, welche sich durch dieses Agens ausziehen lässt, und welche sich von jener pulvrigen Korksäure theils durch leichtere Schmelzbarkeit, theils durch grössere Krystallisirbarkeit unterscheidet. Laurent hat dafür die Zusammensetzung $2\,HO\,.\,C_{20}H_{16}O_8$ gefunden, wornach die Säure, falls derselbe wirklich ein reines Product analysirt hat, als Oxysebacinsäure: $2\,HO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_{15}\\HO_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$, betrachtet werden kann.

Die ergiebigste Ausbeute an Azelaïnsäure, wovon man aus der Oelsäure nur wenig erhält, liefert nach Arppe[1]) das Ricinusöl. Ein oder zwei Pfund desselben werden in einer geräumigen Retorte mit etwas Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 specif. Gewicht übergossen und das Gemisch gelinde erhitzt; wenn das bald eintretende starke Schäumen nachgelassen hat, wird neue Säure zugegossen und damit fortgefahren, bis etwa 2 Theile Salpetersäure auf 1 Theil Ricinusöl verbraucht sind. Das Kochen wird einen Tag fortgesetzt, darauf die saure Lösung von dem öligen Körper getrennt, letzterem neue Säure hinzugefügt und mit dem Kochen noch über 12 Stunden fortgefahren. In die Vorlage destillirt während dem eine bedeutende Menge eines flüchtigen Oels über, welches wahrscheinlich nicht bloss aus Oenanthylsäure (Tilley) besteht, sondern noch andere fette Säuren enthält.

Die in der Retorte gebliebene saure Flüssigkeit, mittelst eines Scheidetrichters von dem Oel getrennt und mit der vorher abgegossenen Menge vereinigt, wird unter allmäligem Zugiessen von Wasser abgedampft und so der grösste Theil der Salpetersäure ausgetrieben, wobei von dem öligen Körper sich noch mehr abscheidet. Die davon aufs Neue getrennte klare gelbliche Lösung, hinlänglich eingeengt, erstarrt beim Erkalten fast gänzlich zu einer weissen körnigen Masse. Dieselbe enthält Oxalsäure nebst anderen in Wasser leicht löslichen Säuren und ein schwerer lösliches Säuregemisch, hauptsächlich Korksäure und Azelaïnsäure. Letzteres wird von jenem und dem noch beigemengten öligen Körper durch Auswaschen auf einem Trichter und Umkrystallisiren aus heissem Wasser grösstentheils und vollständig schliesslich noch dadurch getrennt, dass man es trocknet, schmilzt, nach dem Erkalten pulvert und dann nochmals mit Wasser auswäscht. Der pulvrige Rückstand wird nun wieder getrocknet und dann mehrmals mit kaltem Aether behandelt, welcher daraus die Azelaïnsäure nebst etwas Korksäure auszieht. Die gemischten ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Aethers einen einige Zeit flüssig bleibenden und nur langsam erstarrenden Rückstand. Beim Kochen mit weniger Wasser, als zu seiner Lösung erforderlich ist,

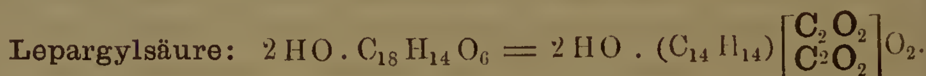
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 120, S. 288.

schmilzt der ungelöste Theil der Azelaïnsäure zu einem Oele, welches sich in einer grösseren Menge Wasser löst.

Diese wässrige Lösung der Azelaïnsäure erstarrt bei passender Concentration während des Erkaltens zu einer voluminösen Krystallmasse, welche aus grossen glänzenden Blättern besteht. Sie muss noch warm auf einem Trichter von der Mutterlauge befreit werden, weil bei vollständigem Erkalten sich eine weisse körnige Substanz ausscheidet, welche jene Krystalle umgiebt und der ganzen Masse ein körniges Ansehen ertheilt.

Durch Umkrystallisiren gereinigt, setzt sich die Azelaïnsäure in grösseren Blättern ab. Getrocknet ist sie blendend weiss, perlmutterglänzend und fühlt sich fettig an. Sie schmilzt etwas über 100° C., beim Erhitzen mit wenig Wasser noch unter 100° C. Weitere Angaben über die Azelaïnsäure liegen zur Zeit nicht vor.



Lepargylsäure: $2\,HO \,.\, C_{18}H_{14}O_6 = 2\,HO \,.\, (C_{14}H_{14})\left[\begin{matrix}C_2O_2 \\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Dieses zwischen der Korksäure und Sebacinsäure liegende Glied der Bernsteinsäurereihe glaubt Wirz (a. a. O.) als Gemengtheil der aus dem Cocosöl mittelst Salpetersäure erhaltenen rohen Korksäure abgeschieden zu haben. Wird das Ammoniaksalz dieses Products partiell mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so erhält man ein Salz, welches weniger Silber enthält, als das korksaure Silberoxyd geben müsste. Krystallisirt man die rohe Korksäure um, und benutzt die zuerst sich absetzenden Körner auf gleiche Weise zur Darstellung des Silbersalzes, so ist dieses letztere noch ärmer an Silber und seine Zusammensetzung ist nahezu die des lepargylsauren Silberoxyds. Um mehr davon zu gewinnen, soll man nach Wirz die rohe Korksäure, resp. die jedesmal zuerst sich ausscheidende Portion so oft umkrystallisiren, bis man ein Product erhält, dessen durch fractionirte Fällung bereitetes Silbersalz die Zusammensetzung des lepargylsauren Silberoxyds hat. (Dies ist, wie man sieht, keine rationelle Anwendung des von Heinz zur Trennung der fetten Säuren mit Erfolg benutzten Methode der fractionirten Fällung). (s. Bd. 1, S. 944.)

Dieses Lepargylsäure genannte Product bildet kleine runde, der rohen Korksäure sehr ähnlich sehende, jedoch härtere Körnchen. Sie schmilzt zwischen 115° und 124° C., und erstarrt beim Erkalten zu einer kleinstrahlig perlmutterglänzenden Masse. Ein Theil Säure bedarf 218 Thle. Wasser zur Lösung.

Das Barytsalz ist in Wasser löslich und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als weisse, porcellanartig undurchsichtige Masse. — Das Silbersalz fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses, im feuchten Zustande am Lichte sich leicht veränderndes Pulver nieder. — Die Aethyloxydverbindung, durch Aetherificiren mittelst Salzsäuregas erhalten, ist eine gelblich ge-

färbte, schwach nach Reinetten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, nicht unzersetzt destillirbar.

Sebacinsäure.

Syn. Caprylendicarbonsäure, Fettsäure, Brenzölsäure, Pyrooleinsäure. — Sie wurde zuerst von Thénard (1802) beobachtet.

Zusammensetzung: $2\,HO.C_{20}H_{16}O_6 = 2\,HO.(C_{16}H_{16})\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Die Sebacinsäure[1]) ist eine äusserlich der Benzoësäure sehr ähnliche, in weissen perlmutterglänzenden sehr leichten Blättchen krystallisirende Säure, von stechendem, schwach saurem Geschmack, geruchlos, in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser reichlich löslich. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Sie löst sich leicht auch in Alkohol und Aether; schmilzt bei 127° C. zu einem farblosen Oel, erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von 1,132 specif. Gewicht. Bei stärkerem vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie. Ihre Dämpfe riechen eigenthümlich stechend, ähnlich den Fettdämpfen, und reizen zum Husten. Bei starkem und raschem Erhitzen erleidet sie Zersetzung.

Die Sebacinsäure bildet sich bei der trocknen Destillation von Oelsäure enthaltenden Fetten oder von Oelsäure selbst, nach Caldwell u. Gössmann auch durch Destillation der im Erdnussöl enthaltenen Hypogäasäure (s. S. 18), und lässt sich aus dem Destillat durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren reinigen. Von den färbenden Materien wird sie durch einmaliges Aufkochen mit überschüssiger Salpetersäure leicht befreit. Die heisse salpetersaure Lösung wird in viel kochendes Wasser gegossen; die Säure krystallisirt dann beim Erkalten farblos aus.

Eine weit vortheilhaftere und ergiebigere Darstellungsmethode ist von Bouis[2]) angegeben, und schon Bd. I, S. 330 besprochen. Sie besteht in der Zersetzung der Ricinusölsäure durch Erhitzen mit Kalihydrat, wobei diese Säure in überdestillirendes Capryloxydhydrat und zurückbleibendes sebacinsaures Salz nach der a. a. O. gegebenen Gleichung zerfällt.

Anstatt, wie Bouis ursprünglich vorgeschrieben hat, Ricinusöl mit überschüssiger Natronlauge zu verseifen und die ganze Masse bis zum Schmelzen des Alkalis zu erhitzen, ist es zweckmässiger und gewinnt man ein reineres Product, wenn man nach Will's[3]) Angabe die Seife mit Kochsalz aussalzt, dieselbe dann für sich mit $^1/_3$ ihres Gewichts festen Kali-

---

[1]) Dumas u. Péligot, Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 57, S. 332; auch in Annalen der Chemie, Bd. 14, S. 73. — Redtenbacher, Annalen der Chemie, Bd. 35, S. 188. — [2]) Compt. rend., Bd. 41, S. 603; auch in Annalen der Chemie, Bd. 97, S. 34. — [3]) Quarterly, Journal of the Chem. Soc., Bd. 6, S. 307; Journal für prakt. Chemie, Bd. 61, S. 259.

hydrats in einer offenen Schale zusammenschmilzt, bis der Geruch nach Caprylalkohol auftritt, und dann diese geschmolzene Masse in Partien von 5 bis 6 Pfund in einer kupfernen Retorte stärker erhitzt, jedoch nicht so stark, dass sich empyreumatische Zersetzungsproducte des zurückbleibenden sebacinsauren Alkalis bilden. Man gewinnt hierbei den überdestillirenden Caprylalkohol als Nebenproduct.

Städeler[1]) empfiehlt die Mischung der Natronseife und concentrirter Natronlauge in einem geräumigen Gefässe bei gelindem Feuer unter beständigem Umrühren zur staubigen Trockne zu bringen, und dieses etwa 3 Proc. Natron enthaltende Pulver in einer kupfernen Retorte, deren Boden davon nur gegen $^3/_4$ Zoll hoch bedeckt ist, weiter zu erhitzen. Die Zersetzung geht leicht und gleichmässig vor sich. Man unterbricht die Destillation, wenn flüssige Producte nur noch bei erheblich verstärktem Feuer übergehen.

Der Rückstand ist dann weiss, pulvrig, oder nur lose zusammenhängend. Er wird im einen wie im andern Falle mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit durch einen leinenen Beutel filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Sebacinsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser meist ganz rein.

Ein noch einfacheres Verfahren für die Darstellung der Sebacinsäure ist von Delffs[2]) angegeben. Man bringt in einer geräumigen Schale von Eisenblech 1 Thl. festes Kalihydrat, welchem zur Erniedrigung des Schmelzpunktes noch eine geringe Menge Wasser zugesetzt ist, zum Schmelzen und lässt dann 2 Thle. Ricinusöl in dünnem Strahle auf die geschmolzene Masse fliessen. Das Gemenge bläht sich dabei unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Ausgabe von Caprylalkohol etc. sehr stark auf. Sobald der aromatische Geruch eine brenzliche Beimischung erhält und die Farbe des Gemisches anfängt sich ins Gelbliche zu ziehen, ist die Zersetzung vollendet, und muss die Schale vom Feuer entfernt werden. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht und heiss durch ein vorher angefeuchtetes Filter gegossen, auf welchem das unzersetzte Fett zurückbleibt. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich die Sebacinsäure beim Erkalten meist gleich weiss aus.

Die Sebacinsäure ist eine sehr beständige Säure. Sie wird von kochender Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht sehr langsam angegriffen und ist erst nach 14tägigem Kochen zu Bernsteinsäure und Oxypyrrholsäure (s. d.) oxydirt.

Chlor wirkt erst im Sonnenlichte darauf ein, und erzeugt damit zwei gelbe, teigige Substitutionsproducte von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{20}\,(H_{15}\,Cl)\,O_6$ und $2\,HO\,.\,C_{20}\,(H_{14}\,Cl_2)\,O_6$ (Carlet[3]).

Fünffach-Chlorphosphor damit erhitzt, liefert Phosphoroxy-

---

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 72, S. 243. — [2]) Neues Jahrbuch der Pharmacie von Walz und Winkler, Bd. 13, S. 347. — [3]) Journal für prakt. Chemie Bd. 60, S. 181.

chlorid, Salzsäure und wasserfreie Sebacinsäure (Gerhardt und Chiozza).

Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes geht unter Entwickelung von Wasserstoff ein Gemisch von flüchtigen Oelen über, deren Siedetemperaturen zwischen 80° C. und 200° C. liegen (Calvi[1]), und welches neben anderen Verbindungen verschiedene Aldehyde, z. B. Propionsäurealdehyd und Oenanthylsäurealdehyd enthält. — Eine Mischung von sebacinsaurem Kalk mit Aetzkalk giebt bei trockner Destillation dieselben Producte und ausserdem noch einen festen Kohlenwasserstoff, welcher besonders gegen Ende der Destillation übergeht und sich aus dem Destillat beim Stehen an der Luft in beträchtlicher Menge absetzt (Petersen[2]). Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20} H_{18}$. Petersen hat ihn Sebacin genannt.

Dieses Sebacin ist eine feste, fettige, geruch- und geschmacklose, auf Wasser schwimmende und darin unlösliche Substanz, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, leicht zusammenballenden Blättchen, schmilzt bei 55° C., verflüchtigt sich erst über 300° C. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, Wasser schlägt es daraus unverändert wieder nieder.

Beim Erhitzen der Sebacinsäure mit einem grossen Ueberschuss von Aetzbaryt, welchem Gemenge man wegen der ziemlich lebhaften Einwirkung zweckmässig etwas trocknen Sand beimischt, bildet sich der Kohlenwasserstoff: $C_{16} H_{18}$, welcher als fast farbloses, nach der Rectification bei 127° C. siedendes, aromatisch riechendes Oel überdestillirt. Vermuthlich treten hierbei Kohlensäure und Pelargonsäure als primäre Zersetzungsproducte auf, welche letztere dann sofort sich weiter in Kohlensäure und jenen Kohlenwasserstoff spaltet.

Die sebacinsauren Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwer löslich oder unlöslich.

Sebacinsaures Kali: $2 KO . C_{20} H_{16} O_6$, setzt sich aus der wässrigen Lösung in kleinen körnigen Warzen ab. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol. — Das Natronsalz ist jenem gleich, nur noch leichter in Wasser auflöslich.

Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich und verliert in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak. Das hierbei entstehende saure Salz: $\left.\begin{matrix} H_4 NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{20} H_{16} O_6$ ist schwerer löslich im Wasser, und setzt sich daraus beim langsamen Abkühlen in spitzigen federartigen Krystallen, beim raschen Erkalten in kleinen Körnern ab.

Sebacinsaurer Kalk: $2 CaO . C_{20} H_{16} O_6$, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium krystallinisch nieder. Bei freiwilliger Verdunstung der

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 91, S. 110. — [2]) Daselbst, Bd. 103, S. 187.

wässrigen Lösung erhält man das Salz in weissen glänzenden krystallinischen Schuppen. Sein Verhalten beim Erhitzen ist S. 559 besprochen.

Das Eisenoxydsalz ist ein fleischfarbener Niederschlag, in wässrigem kohlensaurem Ammoniak zum Theil mit rother Farbe löslich, mit Hinterlassung eines sehr basischen Salzes.

Das Bleisalz ist weiss, in Wasser unlöslich, geht durch Ammoniak in basisches Salz über.

Das Kupfersalz fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen mit blaugrüner Farbe nieder. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung noch mehr davon als grüne Krystallkörner ab.

Sebacinsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_{20} H_{16} O_6$, ist ein weisser käsiger Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Sebacinsaures Methyloxyd erhält man nach Carlet durch vorsichtigen Zusatz von Holzgeist zu einer Auflösung der Sebacinsäure in Schwefelsäure bei Vermeidung zu starker Erhitzung. Es scheidet sich hernach auf Zusatz von Wasser ab, und wird durch Waschen mit alkalischem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es krystallisirt in schönen Nadeln, schmilzt bei 25,5° C., hat einen schwachen Geruch, siedet bei 285° C.

Sebacinsaures Aethyloxyd: $2 C_4 H_5 O . C_{20} H_{16} O_6$, ist von Redtenbacher durch Aetherificirung mittelst Salzsäuregas erhalten. Es ist ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel von melonenartigem Geruch, erstarrt bei — 9° C. krystallinisch, siedet bei 308° C. (Carlet) und geht unverändert über.

Wird die alkoholische Lösung ein bis zwei Monate lang in einer verschlossenen Flasche mit starker Ammoniakflüssigkeit digerirt, so bildet sich daraus theils Sebacinamid, welches sich als körnige feste Masse absetzt, theils Sebacaminsäure, welche aus der ammoniakalischen Mutterlauge, nachdem sie auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingedampft ist, auf Zusatz von Salzsäure niederfällt. Dieser Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Wasser in verdünntem Ammoniak nochmals gelöst, um das darin unlösliche, etwa noch beigemengte Amid zu entfernen, filtrirt, wieder mit Salzsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Diese

Sebacaminsäure[1]: $HO . C_{20} H_{18} N O_5 = HO . (C_{16} H_{16}) \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] H_2 N, O$,

ist in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus letzterem beim Erkalten in abgerundeten, äusserlich dem Sebacamid sehr ähnlichen Körnern ab. Ihre Lösungen reagiren sauer. — Sie unterscheidet sich, wie schon bemerkt, von dem Sebacamid durch ihre leichte Löslichkeit in verdünntem Ammoniak. Die neutrale ammoniakalische Lösung erzeugt in salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd Niederschläge, aber nicht mit den Salzen der alkalischen

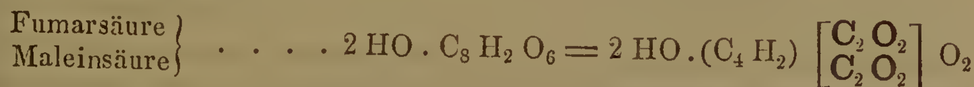
---

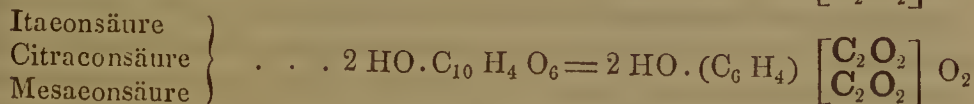
[1] Annalen der Chemie, Bd. 82, S. 123.

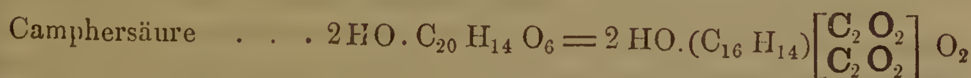
Erden. — Beim Kochen mit Kalilauge giebt die Sebacaminsäure Ammoniak aus.

Die Dicarbonsäuren der Bernsteinsäurereihe correspondiren denjenigen Monocarbonsäuren, welche gerade die Elemente von 1 At. zweibasischer Kohlensäure weniger enthalten, d. i. den eigentlichen fetten Säuren, so die Malonsäure der Essigsäure, die Bernsteinsäure der Propionsäure (vgl. S. 382) (nicht aber die Bernsteinsäure der die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome enthaltenden Buttersäure, welche höchstens vom rein empirischen Standpunkte aus mit einander verglichen werden können). In gleicher Weise entsprechen auch den wasserstoffärmeren Monocarbonsäuren, namentlich den Säuren der Acrylsäurereihe und den aromatischen Säuren, wasserstoffärmere Dicarbonsäuren, welche zu denselben ganz in der nämlichen Beziehung stehen, wie die Säuren der Bernsteinsäurereihe zu den fetten Säuren. Alle diese Dicarbonsäuren unterscheiden sich von den zugehörenden Monocarbonsäuren dadurch, dass die zweiatomigen Radicale der ersteren bei relativ gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen stets je ein Atom Wasserstoff weniger enthalten, als die einatomigen Radicale der ersteren.

Von denjenigen Dicarbonsäuren, welche in diesem Sinne den einbasischen Säuren der Acrylsäurereihe parallel laufen, sind verhältnissmässig erst wenige bekannt und von den den aromatischen Säuren correspondirenden Dicarbonsäuren kennen wir zur Zeit nur die Phtalsäure resp. die isomere Terephtalsäure. Die der Acrylsäurereihe correspondirenden Dicarbonsäuren sind folgende:


Fumarsäure, Maleinsäure . . . . $2\,HO . C_8 H_2 O_6 = 2\,HO . (C_4 H_2) \begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix} O_2$


Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure . . . $2\,HO . C_{10} H_4 O_6 = 2\,HO . (C_6 H_4) \begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix} O_2$


Camphersäure . . . $2\,HO . C_{20} H_{14} O_6 = 2\,HO . (C_{16} H_{14}) \begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{bmatrix} O_2$

Wie man sieht, unterscheiden sich durch den Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff die Fumarsäure und die isomere Maleinsäure von der Bernsteinsäure, in welche sie durch directe Zuführung von Wasserstoff so leicht umzuwandeln sind (s. S. 461), in ähnlicher Weise wie die Acrylsäure: $HO . (C_4 H_3) [C_2 O_2] O$, von der Propionsäure: $HO . (C_4 H_5) [C_2 O_2] O$; ferner die Itaconsäure nebst den beiden isomeren Säuren von der Brenzweinsäure, wie die zugehörende Crotonsäure: $HO . (C_6 H_5) [C_2 O_2] O$, von der Buttersäure: $HO . (C_6 H_7) [C_2 O_2] O$; und endlich die Camphersäure von der Sebacinsäure, wie die unbekannte Säure $HO . (C_{16} H_{15}) [C_2 O_2] O$ von der Pelargonsäure: $HO . (C_{16} H_{17}) [C_2 O_2] O$.

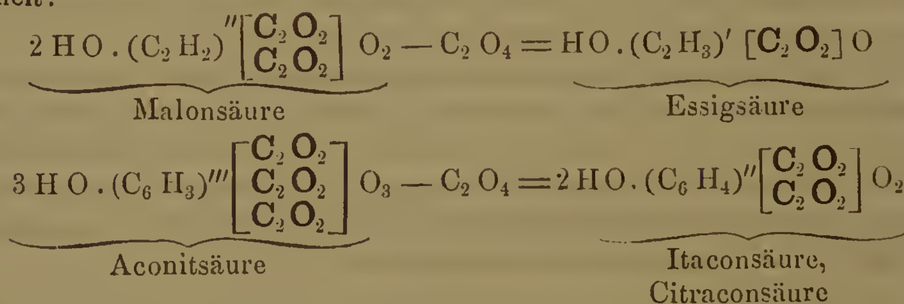
Nachdem es Kekulé gelungen ist, durch directe Zuführung von Wasserstoff nicht bloss die Fumarsäure und Maleinsäure in Bernsteinsäure zu verwandeln, sondern auch die Itaconsäure nebst den beiden isomeren Verbindungen in Brenzweinsäure überzuführen, ist kaum daran zu zweifeln, dass auf gleichem Wege auch die Camphersäure in Sebacinsäure sich umwandeln lassen wird.

Die merkwürdige Isomerie einerseits der Fumarsäure und Maleinsäure und andererseits der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure soll weiter unten in einem besonderen Capitel besprochen werden.

Die Fumarsäure und Maleinsäure, welche in strenger Reihenfolge eigentlich hier abgehandelt werden müssten, sind schon oben im Zusammenhange mit der Aepfelsäure, woraus sie hervorgehen, beschrieben.

Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure.

Die Itaconsäure und Citraconsäure entstehen neben einander gleichzeitig bei der trocknen Destillation der Aconitsäure, zu welcher sie in ähnlichem Zusammensetzungsverhältnisse stehen, wie etwa die Malonsäure zur Essigsäure. In beiden Fällen tritt ein Atom zweibasischer Kohlensäure aus unter gleichzeitiger Abnahme der Sättigungscapacität um je eine Einheit:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Malonsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)'\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Essigsäure}}$$

$$\underbrace{3\,HO\,.\,(C_6H_3)'''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_3}_{\text{Aconitsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Itaconsäure, Citraconsäure}}$$

Statt der Aconitsäure selbst bedient man sich zu ihrer Darstellung gewöhnlich der Citronsäure, welche beim Erhitzen im ersten Stadium der Zersetzung sich in Aconitsäure und Wasser spaltet, und dann bei fortgesetztem Erhitzen die nämlichen Producte liefert wie die Aconitsäure.

Die Itaconsäure geht durch trockne Destillation sehr leicht in Citraconsäure über, oder vielmehr sie zerfällt in Citraconsäureanhydrid und Wasser, welche sich hernach zu Citraconsäurehydrat mit einander vereinigen. — Andererseits lässt sich die Citraconsäure durch anhaltendes Erhitzen auf 100° C. wieder in Itaconsäure zurückführen.

Die Mesaconsäure wird durch Kochen der Citraconsäure (nicht der Itaconsäure) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen, und kann durch Erhitzen verschiedener Verbindungen, z. B. der Anilinverbindung, und Zerlegung des Products wieder in Citraconsäure umgewandelt werden.

Die drei isomeren Säuren weichen in ihren Eigenschaften hinreichend von einander ab, um leicht erkannt und unterschieden zu werden. Die Itaconsäure krystallisirt leicht in Rhombenoctaëdern und bedarf bei 10° C. ihr 17faches Gewicht Wasser zur Lösung. Die Citraconsäure krystallisirt

in vierseitigen grossen monoklinometrischen Säulen oder in Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen und an der Luft zerfliessen. Die Mesaconsäure bildet feine weisse, schwach glänzende, verfilzte Nadeln, und ist die am schwersten lösliche Säure. Sie bedarf 37 Theile kaltes Wasser zur Lösung.

Die Itaconsäure schmilzt bei 160° C. zu einem farblosen Liquidum, und setzt sich bei stärkerem raschen Erhitzen in Citraconsäureanhydrid und Wasser um, welche überdestilliren. Die Citraconsäure schmilzt schon bei 80° C. und fängt noch unter dieser Schmelztemperatur an sich zu verflüchtigen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie wie die Itaconsäure in wasserfreie Citraconsäure und Wasser. Die Mesaconsäure schmilzt erst bei 208° C. und destillirt bei etwas höherer Temperatur ohne Verlust des Hydratwassers unverändert über.

Itaconsäure.

Syn. Brenzaconitsäure; Brenzcitronsäure, von Baup Citricinsäure genannt.

Zusammensetzung: $2HO.C_{10}H_4O_6 = 2HO.(C_6H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Die Itaconsäure[1]) krystallisirt aus wässriger Lösung in geruch- und farblosen rhombischen Octaëdern, meist zugeschärften rhombischen Tafeln von stark saurem Geschmack. Sie löst sich in 17 Thln. Wasser von 10° C., in 12 Thln. von 20° C., noch leichter in kochendem Wasser. Von Alkohol braucht sie weniger zur Lösung als von Wasser, nämlich 4 Thle. 88procentigen Alkohol von 15° C. Auch in Aether ist sie auflöslich (Crasso), nach Baup's Angabe dagegen unlöslich. — Die krystallisirte Säure verliert bei 120° C. nichts an Gewicht, sie schmilzt bei 160° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten blättrig krystallisirt. Noch etwas unter dem Schmelzpunkte verbreitet sie weisse, eigenthümlich riechende und reizende Dämpfe, welche sich zu weissen Nadeln verdichten. Bei Anwendung kleiner Mengen lässt sie sich auf diese Weise ohne Rückstand verflüchtigen.

Die Darstellung der Itaconsäure aus der Citronsäure geschieht am besten auf folgende Weise (Crasso): 80 Gramme Citronsäure werden in einer Retorte, welche in einen eisernen Ring gesetzt ist, so dass dieselbe gerade so weit durch den Ausschnitt geht, als die geschmolzene Säure reicht, über der Berzelius'schen Lampe erhitzt. Sie schmilzt zunächst, kommt dann bei etwa 130° C. ins Kochen, wobei Wasser übergeht, und giebt bei ohngefähr 175° C. Kohlenoxyd und Kohlensäure nebst Aceton aus, während im Retortenhalse ölige Streifen sich zeigen, welche als gelbliche sehr saure Flüssigkeit in die Vorlage über-

[1]) Baup, Annales de Chim. et de Phys. [2.], Bd. 61, S. 182; auch in Annalen der Chemie Bd. 19, S. 29. — Crasso, Annalen der Chemie, Bd. 34, S. 61.

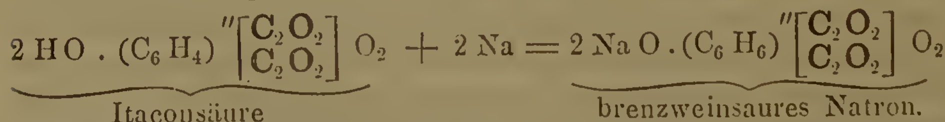
gehen. In diesem Zersetzungsstadium besteht der Retorteninhalt grösstentheils aus Aconitsäure. Wenn nun die geschmolzene Masse bei fortgesetztem Erhitzen die Temperatur von etwa 200° C. erreicht hat, so geräth sie auf's Neue ins Sieden, und unter Ausgabe von Kohlensäure geht ein Gemenge von Itaconsäure, Citraconsäureanhydrid und Wasser in die gut abgekühlte Vorlage als schwere sehr saure Flüssigkeit über, welche alsbald grösstentheils krystallinisch erstarrt. Sobald die Dämpfe im Retortenhalse einen Stich ins Gelbe zeigen, wird die Operation unterbrochen, oder die Vorlage gewechselt; denn was nun von dem dicklichen schwarzen Rückstand abdestillirt, ist ein immer dunkler werdendes Oel, welches nur noch wenig Citraconsäureanhydrid enthält.

Mit dem Einsetzen der Retorte in den eisernen Ring wird bezweckt, dass die an der oberen Wand des Retortenbauches sich condensirende Itaconsäure durch die Flamme nicht zu heiss werde, in Folge dessen eine zu grosse Menge derselben sich in Citraconsäureanhydrid und Wasser umsetzen würde.

Um aus jenem Destillat reine Itaconsäure zu gewinnen, löst man es in der sechsfachen Menge Wasser auf, wodurch zugleich das noch unverändert gebliebene Anhydrid der Citraconsäure in Citraconsäurehydrat übergeht, und engt die Lösung, falls beim Erkalten nicht sofort sich Krystalle absetzen, durch Verdampfen ein. Was auskrystallisirt, ist Itaconsäure; die Mutterlauge enthält die leichter lösliche Citraconsäure nebst noch etwas Itaconsäure, wovon man durch weitere Verdunstung noch einen Theil krystallisirt erhalten kann. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, am besten aus Alkohol, wird sie vollends gereinigt.

Ueber das chemische Verhalten der Itaconsäure, wie auch der Citraconsäure und Mesaconsäure sind kürzlich von Kekulé[1]) sehr interessante Beobachtungen mitgetheilt. Derselbe hat nachgewiesen, dass diese drei Verbindungen direct je 2 At. Brom aufnehmen, und dass die resultirenden gebromten Säuren (Dibrombrenzweinsäuren) gleichfalls von einander verschieden sind, wohingegen alle drei durch Aufnahme von je 2 At. Wasserstoff identische Producte, nämlich Brenzweinsäure, liefern.

Die Ueberführung der Itaconsäure in Brenzweinsäure geschieht nach Kekulé leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Eintragen von Natriumamalgam in die wässrige Säure:



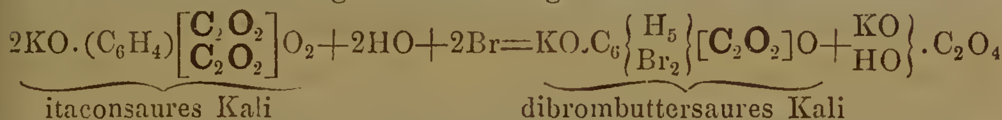
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Itaconsäure}} + 2\,Na = \underbrace{2\,NaO\,.\,(C_6H_6)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{brenzweinsaures Natron.}}$$

Mit Brom vereinigt sich die Itaconsäure in demselben Sinne, wenn man beide bei Gegenwart von Wasser zusammenbringt. Es entsteht dabei die S. 539 beschriebene Itadibrombrenzweinsäure.

---

[1]) Annalen der Chemie Suppl. I. (1861), S. 339 und Suppl. II. (1862), S. 94 ff.

Eine weiter gehende Veränderung der Itaconsäure bewirkt das Brom, wenn sie an starke Basen gebunden ist (Cahours[1]). Lässt man zu einer Lösung von 1 Thl. itaconsaurem Kali in $1^1/_2$ Thln. Wasser tropfenweise Brom fallen, bis dasselbe in geringem Ueberschuss vorhanden ist, so bildet sich unter Kohlensäureentwickelung ein schweres Oel, welches zum grössten Theile aus Dibrombuttersäure besteht. Letztere kann mit verdünnter Kalilauge ausgezogen und mit Salzsäure gefällt werden. Die niederfallende ölige Säure verwandelt sich von selbst allmälig in eine leichter lösliche krystallinische Modification. Sie ist nicht ohne Zersetzung destillirbar. Bei Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser entsteht daraus Bromkalium und Buttersäure. Jene Zersetzung der Itaconsäure wird durch folgende Gleichung erklärt:



$$\underbrace{2KO.(C_6H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{itaconsaures Kali}} + 2HO + 2Br = \underbrace{KO.C_6\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{dibrombuttersaures Kali}} + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_2O_4$$

Das dibrombuttersaure Kali wird durch weiteren Zusatz von Brom sofort in Dibrombuttersäurehydrat und Bromkalium übergeführt, der aus dem Kaliumoxyd dabei gleichzeitig frei werdende Sauerstoff bewirkt in Gemeinschaft mit freiem Brom eine partielle weitere Zersetzung der Dibrombuttersäure in Kohlensäure und einen indifferenten ölartigen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_3Br_3O_2$, welcher beim Schütteln des Rohproductes mit verdünnter Kalilauge ungelöst zurückbleibt, und nach weiterer Reinigung durch Schütteln mit Wasser und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine schwere bernsteingelbe Flüssigkeit darstellt, welche sich in Alkohol und Aether leicht löst, beim Erhitzen sich unter Ausgabe von Bromwasserstoff zersetzt. Diese Verbindung kann als dreifach gebromtes Aceton angesehen werden.

Eine freies Alkali enthaltende Lösung der Itaconsäure erfährt bei gleicher Behandlung mit Brom eine noch etwas weiter gehende Zersetzung. Unter reichlicher Kohlensäureentwickelung und Bildung eines noch bromreichern ähnlichen indifferenten Oeles entsteht nämlich statt der Dibrombuttersäure die homologe Dibrompropionsäure (Bromitonsäure Cahours'), welche durch wässriges Kali ausgezogen und daraus durch stärkere Säuren krystallinisch gefällt wird. Aus Aether krystallisirt, bildet diese Dibrompropionsäure: $HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$, weisse seideglänzende Nadeln. Sie ist in Wasser, besonders heissem, ziemlich löslich und bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimirbar.

Die Itaconsäure ist noch nicht im wasserfreien Zustande bekannt, und erscheint als Anhydrid nicht bestehen zu können. Beim Erhitzen giebt sie zwar Wasser aus, aber dabei entsteht nur Citraconsäureanhydrid, welches mit dem Wasser überdestillirt.

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 19, S. 495; auch in Annalen der Chemie, Bd. 64, S. 353.

Itaconsaure Salze. Sie sind von Baup und Crasso (a. a. O.) beschrieben. Die löslichen Salze theilen mit der Aconitsäure die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben.

Itaconsaures Kali. Die neutrale Verbindung ist sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich, unlöslich in Alkohol.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{10}H_4O_6 + HO$ ist ebenfalls sehr löslich, krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen.

Das neutrale Natronsalz verhält sich der Kaliverbindung ganz ähnlich, das saure Salz bildet lange, fadenähnliche opake Krystalle, ist ebenfalls leicht löslich.

Itaconsaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz ist nicht krystallisirt erhalten. Es verliert beim Eindampfen der Lösung Ammoniak und geht in saures Salz über. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{10}H_4O_6 + 2HO$; krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung unter 20° C. in langen zugespitzten Nadeln, verwittert an der Luft unter Ausgabe des Krystallwassers. Lässt man das Salz bei einer Temperatur über 20° C. krystallisiren, so erhält man es ohne Krystallwasser in durchsichtigen Tafeln oder Prismen.

Itaconsaurer Baryt: $2BaO.C_{10}H_4O_6 + 2HO$, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in langen, sehr feinen, sternförmig gruppirten Nadeln, giebt sein Krystallwasser bei 100° C. nicht aus. — Das saure Salz $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{10}H_4O_6$ bleibt beim Verdunsten der Lösung als undeutlich krystallinische Masse zurück.

Das neutrale Strontiansalz ist dem Barytsalz ganz ähnlich; die saure Verbindung krystallisirt in luftbeständigen, leicht löslichen Blättern.

Das neutrale Kalksalz: $2CaO.C_{10}H_4O_6 + 2HO$, krystallisirt in kleinen Prismen, bedarf bei 18° C. 45 Thle. Wasser zur Lösung; ist in Alkohol unlöslich. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{10}H_4O_6 + 2HO$ ist löslicher in Wasser, krystallisirt in kleinen luftbeständigen Blättern.

Das neutrale Magnesiasalz trocknet zu einer gummiartigen Masse ein; das saure Salz ist sehr löslich, krystallisirt in glänzenden Blättern.

Das Manganoxydulsalz bildet leicht lösliche, rosenrothe Krystallrinden. — Das Nickelsalz ist ein blass blaugrünes, schwer lösliches Pulver.

Itaconsaures Bleioxyd: $2PbO.C_{10}H_4O_6 + 2HO$, fällt beim Vermischen von Itaconsäurelösung mit essigsaurem Bleioxyd, oder von einem neutralen itaconsauren Salz mit salpetersaurem Bleioxyd als weisses, schwer lösliches Salz nieder.

Das Kupfersalz krystallisirt in sehr feinen, blaugrünen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser.

Itaconsaures Silberoxyd: $2AgO . C_{10}H_4O_6$. Fällt beim Vermischen von itaconsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses krystallinisches Pulver nieder; ist selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich. — Ein saures Silbersalz der Itaconsäure hat nicht dargestellt werden können, wohingegen die Citraconsäure leicht ein solches erzeugt.

Itaconsaures Aethyloxyd: $2C_4H_5O . C_{10}H_4O_6$, wird leicht durch Aetherificirung mittelst Salzsäuregas erhalten, fällt hernach auf Zusatz von Wasser als farblose Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruch und bitterm Geschmack von 1,05 specif. Gewicht bei 15° C. nieder, siedet bei 227° C., erleidet dabei jedoch eine partielle Zersetzung. Bei längerer Berührung mit Wasser wird die Verbindung sauer, wohl in Folge der Bildung von Aetheritaconsäure.

Citraconsäure.

Syn. Brenzcitronsäure; Pyrocitronsäure, Paraitaconsäure, von Baup Citribinsäure genannt.

Zusammensetzung: $2HO . C_{10}H_4O_6 = 2HO.(C_6H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]O_2$.

Die Citraconsäure[1]) krystallisirt in farblosen vierseitigen monoklinometrischen Säulen von saurem, schwach bitterlichem Geschmack, ist in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich, löst sich leicht auch in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 80° C. und verdampft bei wenig höherer Temperatur vollständig. Beim stärkern Erhitzen in einer Retorte zerfällt sie in Wasser und Citraconsäureanhydrid.

Die Darstellung der mit Itaconsäure gemengten Citraconsäure ist bereits S. 564 angegeben. Um dieselbe rein zu erhalten, erhitzt man die Mutterlauge, aus welcher die Itaconsäure zum grössten Theile auskrystallisirt ist, oder gleich das ganze bei der Destillation der Citronsäure erhaltene ölartige Product in einem Destillationsapparate zum Sieden. Hierdurch wird alle Itaconsäure in Wasser und Citraconsäureanhydrid umgewandelt, und man erhält als Destillat zwei Flüssigkeitsschichten, wovon die obere Wasser und die untere wasserfreie Citraconsäure ist. Wird dieses Product nochmals destillirt, so geht zuerst Wasser über. Wenn die Siedetemperatur nahezu 200° C. erreicht hat, erscheint das Destillat milchig trübe, wird aber, sobald die Siedetemperatur constant bleibt, wieder klar. Was jetzt übergeht, ist reines Citraconsäureanhydrid.

Dasselbe löst sich bei längerer Berührung mit Wasser, worin es anfangs in ölartigen Tropfen zu Boden sinkt, auf; auch beim Stehen an der Luft zieht es schnell Wasser an, und erstarrt damit zu einer krystallinischen Masse, welche später unter stetem Anziehen von Feuchtigkeit

[1]) Baup a. a. O. — Crasso a. a. O.

völlig zerfliesst. Jene krystallinische Masse, zwischen Fliesspapier ausgepresst und bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, ist reine Citraconsäure.

Die Citraconsäure bildet sich auch in geringer Menge und jedenfalls durch einen secundären Zersetzungsprocess neben Lactid bei der trocknen Destillation der Milchsäure (Engelhardt[1]).

In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Citraconsäure grosse Aehnlichkeit mit der Itaconsäure. — Durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam wird sie eben so leicht wie die Itaconsäure in Brenzweinsäure umgewandelt.

Mit Brom vereinigt sie sich wie die Itaconsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft unter Freiwerden von Wärme. Das in Wasser sehr lösliche krystallinische Product ist gleichfalls Dibrombrenzweinsäure, aber verschieden von der aus der Itaconsäure erhaltenen Säure. Kekulé (a. a. O.) unterscheidet sie als Citradibrombrenzweinsäure (s. d. S. 540).

Durch Einwirkung von Brom auf neutrales, wässriges citraconsaures Kali, wie auch auf die freies Alkali enthaltende Lösung entstehen die nämlichen Producte, welche die Itaconsäure unter gleichen Bedingungen liefert (s. S. 565).

Durch Erhitzen der Citraconsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° C. wird sie in die isomere Mesaconsäure umgewandelt. — Die nämliche Veränderung bewirkt kochende verdünnte Salpetersäure.

Wird die Citraconsäure mit starker Salpetersäure erhitzt, so erfolgt lebhafte Einwirkung und es entsteht neben anderen Producten ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, welches beim Kochen mit Wasser einen aromatischen, der Münze ähnlichen Geruch verbreitet und dem Wasser einen süssen Geschmack mittheilt (Baup[2]). Durch Behandlung mit Alkohol hat Baup daraus zwei verschiedene lösliche krystallinische Körper dargestellt, aber nicht analysirt.

Schwefelsäure zerlegt die Citraconsäure beim Erhitzen unter Entbindung von Kohlenoxydgas; später tritt schweflige Säure auf und die Masse schwärzt sich. Im Rückstande findet sich eine Säure, welche mit Bleioxyd ein in Wasser lösliches, krystallinisches Salz giebt.

Beim starken Erhitzen zerfällt die Citraconsäure in Wasser und Anhydrid. Wird sie dagegen in kleinen Mengen anhaltend auf 100° C. erhitzt, so geht sie durch metamere Umsetzung in Itaconsäure über, die sich aus der geschmolzenen, gelblich gefärbten Säure in kleinen Krystallchen ausscheidet[3]).

Citraconsäureanhydrid: $(C_6 H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] O_2$. Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits S. 567 angegeben. Sie ist eine farb- und ge-

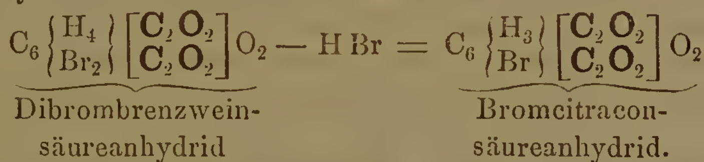
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 70, S. 246. — [2]) Ebendas. Bd. 81, S. 96 ff. — [3]) Gottlieb, daselbst, Bd. 77, S. 272.

ruchlose ölige Flüssigkeit von herbsaurem Geschmack, nicht mischbar mit Wasser, löst sich aber nach und nach darin unter Bildung von Citraconsäurehydrat, wird an feuchter Luft durch Aufnahme von Wasser fest. Sie hat 1,241 specif. Gewicht bei 14° C., siedet bei 212° C., verdampft aber schon bei 90° C. (Crasso).

In einem Strom von trocknem Ammoniakgas erhitzt sich das Anhydrid unter reichlicher Absorption dieses Gases und verwandelt sich in eine gelbe zähe Masse, welche beim Erkalten hart wird, an der Luft zerfliesst und sich leicht in Wasser und Alkohol löst.

Wird das Anhydrid mit Brom in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre erhitzt, so entsteht wahrscheinlich zunächst Dibrombrenzweinsäureanhydrid, doch ist es nicht gelungen, diese Verbindung zu isoliren. Sie zerfällt nämlich beim Erhitzen in Bromwasserstoff und Bromcitraconsäureanhydrid:



$$\underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Dibrombrenzweinsäureanhydrid}} - HBr = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Bromcitraconsäureanhydrid.}}$$

Das durch Destillation des Rohproducts gewonnene ölige, leicht krystallinisch erstarrende, dann bei 95° C. schmelzende Bromcitraconsäureanhydrid besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich in kaltem Wasser langsam, in warmem Wasser rasch auf und verbindet sich damit zu Bromcitraconsäurehydrat. Es kann indess aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, und scheidet sich dann entweder als krystallinisch erstarrendes Oel, oder aus verdünnterer Lösung in glänzenden Blättchen ab (Kekulé [1]).

Kekulé hat ferner gefunden, dass auch das Citradibrombrenzweinsäurehydrat beim Destilliren Bromcitraconsäureanhydrid bildet, und zwar geht dasselbe anfangs als wässriges, stark zu Thränen reizendes Destillat, in welchem sich nach und nach jene Krystallflitter ansammeln, und später als krystallinisch erstarrendes Oel über.

Fünffach-Chlorphosphor erzeugt mit wasserfreier Citraconsäure Citraconsäurechlorid (s. d.) und Phosphoroxychlorid.

Citraconsaure Salze. Sie unterscheiden sich mehrfach von den Salzen der Itaconsäure, z. B. das Barytsalz, welches viel schwerer löslich ist als itaconsaurer Baryt, und das Silbersalz umgekehrt durch seine grössere Löslichkeit in heissem Wasser.

Das neutrale citraconsaure Kali trocknet zu einer pulvrigen, in Wasser leicht löslichen Masse ein. — Das saure Salz krystallisirt in leicht löslichen, glänzenden Blättchen.

Das neutrale und saure Natronsalz sind unkrystallinisch und trocknen zu weissem Pulver ein.

Saures citraconsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot C_{10}H_4O_6$, kry-

[1]) Annalen der Chemie, Supplement II, S. 103.

stallisirt in glänzenden Blättchen; die Lösung des neutralen Salzes verliert beim Verdunsten Ammoniak. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Ausgabe von Wasser in Citraconimid: $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_4O_4)'' \\ H\end{matrix}\right\} N$.

Citraconsaurer Baryt: $2BaO . C_{10}H_4O_6$. Wird eine concentrirte siedend heisse wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt und heiss filtrirt, so scheidet sich das Salz beim Erkalten als weisses krystallinisches Pulver ab. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Das von Engelhardt mit der aus der Milchsäure durch Destillation gewonnenen Citraconsäure bereitete Barytsalz krystallisirt nach ihm in perlmuttglänzenden Blättchen mit 5 At. Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}BaO \\ HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_4O_6$ $+ HO$ setzt sich aus der heissen wässrigen Lösung in ansehnlich grossen warzenförmigen Gruppen ab, welche aus kleinen seideglänzenden Krystallen bestehen. Es hält bei 100° C. sein Wasser zurück.

Das neutrale Strontiansalz ist nicht in regelmässigen Krystallen erhalten. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}SrO \\ HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_4O_6 + 3HO$ bildet grosse glasglänzende Krystalle, welche bei 100° C. unter Verlust von Wasser und Citraconsäure milchweiss und undurchsichtig werden.

Das neutrale Kalksalz ist sehr leicht löslich und trocknet zu einer amorphen weissen Masse ein. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}CaO \\ HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_4O_6$ $+ 3HO$ krystallisirt deutlich in Säulen oder Platten, zerfällt bei 100° C. zu einem weissen Pulver unter Verlust von 1 Atom Wasser. Die beiden anderen Wasseratome gehen bei 120° C. fort.

Das neutrale Magnesiasalz ist nicht untersucht; das saure Salz trocknet zu einer durchscheinenden, auf dem Bruche strahlig krystallinischen Masse ein.

Das neutrale Nickelsalz bildet eine grüne, gummiartige Masse, das saure Salz eine grüne, krystallinische Kruste. Das neutrale Kobaltsalz ist roth, körnig krystallinisch. Auch das Manganoxydulsalz bleibt als undurchsichtige Masse zurück.

Citraconsaures Bleioxyd: $2PbO . C_{10}H_4O_6$. Wird die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entsteht ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit der darüber stehenden Flüssigkeit bis zum Sieden völlig auflöst. Nach wenigen Augenblicken fällt das citraconsaure Bleioxyd ohne Krystallwasser als krystallinisches Pulver nieder, und geht nun auch bei längerem Kochen nicht wieder in Lösung. Trocknet man jenen voluminösen Niederschlag, ohne ihn erwärmt zu haben, so bleibt eine schwach gelbe, dem Gummi ähnliche Substanz zurück, welche citraconsaures Bleioxyd plus 4 At. Krystallwasser ist: sie wird bei 100° C. unter Wasserverlust undurchsichtig.

Saures citraconsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix} PbO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot C_{10}H_4O_6$ (bei 140° C.), schiesst nach Dumas aus der Lösung des neutralen Salzes in einem Ueberschusse der wässrigen Säure in kleinen blassgelben Krystallen an. — Das basische Salz $2\,PbO \,.\, C_{10}H_4O_6 + PbO$ fällt beim Vermischen eines neutralen Alkalisalzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd als weisses, in Wasser fast unlösliches krystallinisches Pulver nieder.

Citraconsaures Silberoxyd: $2\,AgO \,.\, C_{10}H_4O_6$, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als sehr voluminöser, fast gallertartiger Niederschlag zu Boden, welcher in kochendem Wasser leicht löslich ist. Aus dieser siedend heiss gesättigten Lösung krystallisirt das Salz in sehr langen, zarten, glänzenden Nadeln ohne Krystallwasser. — Die Mutterlauge setzt beim langsamen Verdampfen das Salz mit 2 At. Krystallwasser in kleinen diamantglänzenden Krystallen ab, welche bei 100° C. unter Verlust des Krystallwassers undurchsichtig werden.

Saures citraconsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix} AgO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot C_{10}H_4O_6$. Wird neutrales citraconsaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und der voluminöse Niederschlag filtrirt, so giebt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen zuerst noch neutrales Salz in Krystallnadeln. Die hiervon abgegossene Mutterlauge setzt hernach bei freiwilliger Verdunstung jenes saure Salz in kurzen, glänzenden, zu Gruppen vereinigten Krystallen ab, welche sich durch ihr Ansehen bedeutend von denen des neutralen Salzes unterscheiden. Die Bildung dieser sauren Verbindung erklärt sich leicht daraus, dass jene Flüssigkeit während des Verdunstens Ammoniak verliert (Gottlieb).

Man erhält die saure Verbindung direct auch durch Auflösen des neutralen Salzes in warmer wässriger Citraconsäure und Verdunsten der Lösung. — Sie ist in Wasser viel leichter löslich, als das neutrale Salz.

Citraconsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O \,.\, C_{10}H_4O_6$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Citraconsäurelösung erhalten. Es ist ein in Wasser unlösliches Liquidum von angenehm gewürzhaftem Geruch und durchdringend bitterm Geschmack, hat 1,05 specif. Gewicht bei 15° C., fängt bei 225° C. an zu sieden, und erleidet dabei partielle Zersetzung. Bei langer Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Alkohol und Citraconsäure oder vielleicht in Aethercitraconsäure.

Citraconsäurechlorid.

Zusammensetzung: $C_{10}H_4O_4Cl_2 = (C_6H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]Cl_2$.

Es entsteht nach Gerhardt und Chiozza[1]) durch Eintröpfeln von

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 87, S. 294.

wasserfreier Citraconsäure in eine Fünffach-Chlorphosphor enthaltende Retorte. Die Reaction ist sehr heftig. Bei nachheriger Destillation geht erst Phosphoroxychlorid über. Was über 175° C. abdestillirt, ist Citraconsäurechlorid mit noch wasserfreier Citraconsäure gemengt. Erst durch wiederholte Rectification über Fünffach-Chlorphosphor erhält man ein ziemlich reines Product. Das Citraconsäurechlorid ist ein rauchendes, stark Licht brechendes Oel von 1,4 specif. Gewicht 15° C., siedet bei 175° C. unter partieller Zersetzung; wird leicht von Wasser und Alkohol zerlegt.

Bromcitraconsäure.

Zusammensetzung: $2HO.C_{10}H_3BrO_6 = 2HO.C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\Br\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Diese von Kekulé[1]) entdeckte Verbindung entsteht beim Auflösen des S. 569 beschriebenen Bromcitraconsäureanhydrids in warmem Wasser; doch ist es nicht gelungen, sie im Hydratzustande frei zu gewinnen. In wässriger Lösung zerfällt sie nämlich nicht bloss beim Eindampfen auf dem Wasserbad, sondern schon beim freiwilligen Verdunsten an der Luft in Wasser und Anhydrid. Stellt man die wässrige Säurelösung unter eine Glocke über Schwefelsäure, so erhält man das Anhydrid als weisse Krystallmasse.

Durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Ammoniak und Vermischen dieser Lösung mit Chlorbaryum entsteht anfangs kein Niederschlag, erst bei längerem Stehen setzt sich das Barytsalz in deutlichen Krystallen ab.

Das Kalksalz fällt durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium nicht nieder; auf Zusatz von Alkohol erhält man es als weisses, krystallinisches Pulver.

Das bromcitraconsaure Silberoxyd: $2AgO.C_{10}H_3BrO_6$ (bei 100° C.), erhält man auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der Lösung des Ammoniaksalzes als weissen, flockigen, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag.

Mesaconsäure.

Ist von Baup[2]) Citracartsäure genannt.

Zusammensetzung: $2HO.C_{10}H_4O_6 = 2HO.(C_6H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Die Mesaconsäure[2]) krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung als

---

[1]) Annalen der Chemie, Supplement II, S. 104. — [2]) Gottlieb, Annalen der Chemie, Bd. 77, S. 268. — Pebal, daselbst Bd. 78, S. 129. — Baup, Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 33, S. 192; auch in Annalen der Chemie Bd. 81, S. 96.

lockeres, weisses Gewebe feiner, schwach glänzender Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen, gedrückten Prismen. Sie hat einen herbsauren Geschmack, ist in kaltem Wasser schwerer löslich als selbst die Itaconsäure, in heissem Wasser leicht löslich. Nach Pebal lösen 100 Thle. Wasser von 18° C. 2,7 Thle., 100 Thle. Wasser von 100°C. 118 Thle., ferner 100 Thle. 90 procentiger Alkohol von 17°C. 30,6 Thle. und 100 Thl. kochender Alkohol 95,7 Thle. Mesaconsäure. Die Lösungen reagiren sauer. Auch Aether nimmt sie auf. Sie hat in wässriger Lösung grosse Neigung zu effloresciren, schmilzt bei 208° C. zu einer klaren Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und lässt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkte unverändert sublimiren. Der Dampf ist stechend und reizt zum Husten.

Die Mesaconsäure erzeugt sich aus der Citraconsäure (nicht aus der Itaconsäure) durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Nach Gottlieb mengt man eine verdünnte Lösung von Citraconsäure mit etwa dem sechsten Theile gewöhnlicher Salpetersäure, und erwärmt bis nahe zum Kochen. Es erfolgt dann eine ruhige Zersetzung, welche sich durch Entwickelung kleiner Gasblasen kund giebt. Wird die Erwärmung eine viertel bis eine halbe Stunde fortgesetzt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit die erzeugte Mesaconsäure in porcellanartigen Krystallmassen ab. Durch Verdampfen der Mutterlauge, wobei zuweilen die Gasentwickelung abermals auftritt, lässt sich noch mehr davon gewinnen. Aus dieser sauren Mutterlauge erhält man sie häufig nicht weiss, sondern in grösseren undeutlichen durchsichtigen Nadeln, welche beim Umkrystallisiren ebenfalls opak werden. Die letzten Mutterlaugen liefern Oxalsäure. Ausserdem entsteht hierbei noch ein gelber, Untersalpetersäure enthaltender, saurer Körper, welcher der Mesaconsäure hartnäckig anhängt und sie, wie besonders auch ihre Verbindungen, gelb färbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen mit Thierkohle lässt sich jedoch diese Verunreinigung vollständig entfernen.

Gleich der Salpetersäure bewirkt auch concentrirte Jodwasserstoffsäure die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure durch längeres Erhitzen auf 100° C., und zwar, wie es scheint, ohne gleichzeitige Bildung secundärer Zersetzungsproducte (Kekulé[1]).

Die Mesaconsäure erfährt durch längeres Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 140° bis 160°C. eine weitere Veränderung. Unter Abscheidung von Jod und durch Aufnahme 2 At. Wasserstoff geht sie nämlich in Brenzweinsäure über. Eben so wirkt Natriumamalgam auf die wässrige Mesaconsäure (Kekulé).

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Mesaconsäure ein, wodurch sie sich von der Itaconsäure und Citraconsäure unterscheidet.

---

[1]) Annalen der Chemie, Supplement II, S. 94.

Erst bei 60° bis 80° C. erfolgt directe Vereinigung derselben zu Dibrombrenzweinsäure, welche von den beiden aus Itaconsäure und Citraconsäure erhaltenen isomeren Verbindungen verschieden ist, und deshalb von Kekulé als Mesadibrombrenzweinsäure bezeichnet ist (s. d. S. 542).

Die Rückbildung der Citraconsäure aus Mesaconsäure ist noch nicht direct gelungen. Man erhält aber durch Erhitzen von mesaconsaurem Anilin statt Mesaconanil das Citraconanil, welches mit Wasser und Anilin übergeht, und woraus sich dann leicht wieder Citraconsäure darstellen lässt.

Mesaconsäureanhydrid ist noch nicht dargestellt.

Die mesaconsauren Salze unterscheiden sich mehrfach von denen der Itaconsäure und Citraconsäure, wie nachfolgende Beschreibung derselben ergiebt. Sie sind besonders von Pebal untersucht.

Das Kalisalz ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol; es scheidet sich aus sehr concentrirter wässriger Lösung nach längerem Stehen in feinen seideglänzenden Nadeln aus.

Das Natronsalz, dem Kalisalze sehr ähnlich, krystallisirt in kurzen kleinen vierseitigen Prismen mit abgestumpften Enden.

Mesaconsaures Ammoniumoxyd, saures: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot C_{10}H_4O_6$. Beim Kochen der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Mesaconsäure entweicht Ammoniak und bei gehöriger Concentration scheidet sich hernach das saure Salz in Krystalldrusen ab. Es ist sehr leicht löslich.

Mesaconsaurer Baryt: $2BaO \cdot C_{10}H_4O_6 + 8HO$, erhält man durch Kochen von wässriger Mesaconsäure mit kohlensaurem Baryt, setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in schönen, durchsichtigen, ziemlich leicht löslichen Prismen ab, welche dem monoklinometrischen System angehören. Das Salz verliert sein Krystallwasser zwischen 100° und 130° C. vollständig.

Saurer mesaconsaurer Baryt: $2\left(\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot C_{10}H_4O_6\right) + 3HO$(?), ist schwierig von constanter Zusammensetzung zu erhalten, auch wenn man genau gleiche Aequivalente des neutralen Salzes und der Säure mischt. Dem beim Abdampfen auskrystallisirenden sauren Salz hängt hartnäckig freie Säure an, welche sich auch durch Umkrystallisiren nicht vollständig entfernen lässt. Es krystallisirt in sechsseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln, zerfällt leicht, schon beim Waschen mit kaltem Alkohol in freie Säure und neutrales Salz.

Mesaconsaurer Kalk: $2CaO \cdot C_{10}H_4O_6 + 2HO$, krystallisirt in kleinen Nadeln, welche sich zu weissen, fasrigen Krusten vereinigen, ist in 16 Thln. Wasser von 20° C. löslich, unlöslich in Alkohol, verliert sein Krystallwasser über 100° C., nimmt es aber an der Luft wieder auf. (Baup).

Mesaconsaures Bleioxyd: $2PbO \cdot C_{10}H_4O_6 + 3HO$, fällt beim Vermischen von mesaconsaurem Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd, von

welchem ein Ueberschuss zu vermeiden ist, als weisser krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, aber leicht löslich in salpetersaurem Bleioxyd. Es verliert sein Krystallwasser bei 130° C. — Werden jene Salzlösungen siedend heiss gemischt, so erhält man das mesaconsaure Bleioxyd als harzartige zähe Masse, welche an der Gefässwand anklebt und beim Erkalten fest und spröde wird.

Saures mesaconsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot C_{10}H_4O_6$. Man fügt zu dem mit Wasser zum Sieden erhitzten neutralen Salz so lange Mesaconsäure, bis der grösste Theil gelöst ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das saure mesaconsaure Bleioxyd in kleinen kurzen Nadeln aus, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol von anhängender freier Säure befreit werden. Beim Erhitzen desselben sublimirt Mesaconsäure und neutrales Salz bleibt zurück.

Mesaconsaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_{10}H_4O_6 + 4\,HO$, fällt beim Vermischen von essigsaurem Kupferoxyd mit wässriger Mesaconsäure, je nach dem Grade der Concentration bald mehr bald weniger schnell, in kleinen, intensiv himmelblau gefärbten Krystallkörnern nieder. Es verliert sein Krystallwasser leicht bei 100° C. — Beim Vermischen von essigsaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer mesaconsauren Salzlösung entsteht eine basische Verbindung.

Mesaconsaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_{10}H_4O_6$, scheidet sich beim Vermischen von neutraler Ammoniaksalzlösung mit salpetersaurem Silberoxyd als käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag ab, welcher bald körnig wird. Derselbe besteht aus mikroskopischen Kryställchen, ist in Wasser schwer löslich, färbt sich beim Erhitzen mit Wasser röthlich. — Wenn man die Mutterlauge, welche man nach Fällung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhält, und welche die Eigenschaft besitzt, das in Wasser fast unlösliche Silbersalz zu lösen, mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das gelöste Silbersalz als voluminöser, durchscheinender Niederschlag mit 2 At. Krystallwasser ab.

Saures mesaconsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot C_{10}H_4O_6$, wird auf gleiche Weise wie das saure Bleisalz dargestellt, krystallisirt beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in kleinen Nadeln, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, wird durch das Licht nicht gefärbt.

Mesaconsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_{10}H_4O_6$, erhält man durch Sättigen von alkoholischer Mesaconsäurelösung mit Salzsäuregas. Auf die gewöhnliche Weise gereinigt, stellt die Verbindung eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar von angenehmen obstähnlichem Geruch und bitterem Geschmack. Sie hat 1,043 specif. Gewicht bei 20° C., siedet constant und unverändert bei 220° C., ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, und fällt daraus beim Erkalten milchig trübe nieder. Ammoniak verändert die Verbindung nicht.

Theoretische Betrachtungen über die Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure, sowie der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

Die Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure, und andererseits der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure hat vom Anfang an die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, doch hat es zur Erklärung derselben bislang fast gänzlich an thatsächlichem Material gefehlt, so dass selbst im letzten Decennium, wo die Speculation sich beinahe über das ganze Gebiet der Chemie erstreckt hat, jene Frage völlig unberührt geblieben ist. Erst im gegenwärtigen Augenblicke hat Kekulé neues Material geliefert, und damit für die Untersuchungen über die Ursachen jener Isomerie einen festen Anhaltspunkt gegeben.

Kekulé hat nachgewiesen, dass einerseits die Fumarsäure und Maleinsäure, und andererseits die Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure direct je zwei Atome Wasserstoff aufnehmen, und sich damit zu Bernsteinsäure, resp. zu Brenzweinsäure vereinigen, dass ferner alle jene Säuren mit Leichtigkeit auch je zwei Atome Brom assimiliren, und dass dadurch im einen Falle zweifach gebromte Bernsteinsäure, im andern Falle zweifach gebromte Brenzweinsäure entsteht.

Die Bernsteinsäure, welche durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus der Fumarsäure erzeugt wird, ist vollkommen identisch mit derjenigen, welche ebenso aus der Maleinsäure entsteht; aber höchst merkwürdiger Weise ist, wie Kekulé gefunden hat, die aus der Fumarsäure hervorgehende Dibrombernsteinsäure verschieden von derjenigen, welche durch Vereinigung der Maleinsäure mit Brom resultirt [1]).

In gleicher Weise bilden die Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure mit zwei Atomen Wasserstoff nur eine Brenzweinsäure, mit Brom dagegen drei Dibrombrenzweinsäuren, welche Kekulé nach ihrer Abstammung als Itadibrombrenzweinsäure, Citradibrombrenzweinsäure und Mesadibrombrenzweinsäure unterschieden hat.

Wiederum liefern die beiden Dibrombernsteinsäuren durch Austausch des Broms gegen Wasserstoff dieselbe Bernsteinsäure und eben so die drei Dibrombrenzweinsäuren eine und dieselbe Brenzweinsäure.

Kekulé hat für diese merkwürdigen Fälle von Isomerie eine Erklärung versucht. Ich lasse dieselbe jedoch unter Verweisung auf die Originalabhandlung [2]) unerörtert, schon deshalb, weil ich alle Versuche, die räumliche Lagerung der Atome in einer Verbindung zu bestimmen, von vorn herein für vergeblich halte. Wenn ich statt dessen hier eine eigene Ansicht

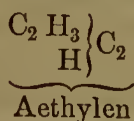
---

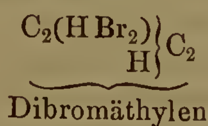
[1]) Diese Thatsache ist erst bekannt geworden, nachdem bereits die Bogen 29 und 30, wo sich die Fumarsäure und Maleinsäure beschrieben finden, gedruckt waren. — [2]) Annalen der Chemie, Suppl. 2, S. 113.

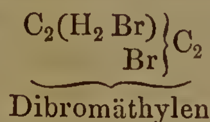
über den Zusammenhang jener Erscheinungen ausspreche, so will ich damit zunächst bloss zeigen, dass und wie die in Rede stehenden Isomerien sich mit den Vorstellungen in Uebereinstimmung befinden, welche ich Bd. I, S. 738 ff. und ausführlicher an einem andern Orte [1]) dargelegt habe.

Wir haben im Obigen die Malonsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure ff. als Dicarbonsäuren aufgefasst, d. h. als Abkömmlinge von je zwei Atomen zweibasischer Kohlensäure, worin zwei der vier extraradicalen Sauerstoffatome durch ein zweiatomiges Radical, Methylen: C_2H_2, Aethylen: C_4H_4, Propylen: C_6H_6 ff. ersetzt sind. In dem Aethylen, welches hier zunächst betrachtet werden möge, sind nicht, wie im Methylen, alle Kohlenstoffatome unter sich und auch nicht alle Wasserstoffatome gleichwerthig. Dasselbe ist, gleich dem Methylen dem Typus Kohlenoxyd: C_2O_2 zugehörend, am einfachsten als Methylen: C_2H_2, zu betrachten, worin das eine Wasserstoffatom durch Methyl substituirt ist: $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$. Dieses Methylomethylen enthält also die Hälfte des Kohlenstoffs mit drei gleichwerthigen Wasserstoffatomen zu Methyl verbunden, das vierte Wasserstoffatom selbständig functionirend, und beide einatomige Radicale mit zwei Atomen Kohlenstoff zu einem neuen Radical vereinigt, welches, weil der Sättigungscapacität des vieratomigen Kohlenstoffs nur zur Hälfte genügt ist, selbstverständlich zweiatomig ist.

In diesem Radical können nun, wie man leicht sieht, ohne Aenderung seiner Atomität zwei Atome Wasserstoff auf zwei verschiedene Weisen durch andere einatomige Elemente, z. B. durch zwei Atome Brom, ersetzt werden. Es kann sich nämlich die Substitution entweder auf zwei Atome Wasserstoff der Methylgruppe erstrecken, oder auf ein Atom Wasserstoff des Methyls und auf das eine selbständig functionirende Wasserstoffatom. Da die drei Wasserstoffatome des Methyls gleichwerthig sind, so ist ein dritter Fall nicht möglich. Die resultirenden beiden gebromten Aethylene enthalten demnach nicht absolut die nämlichen Bestandtheile, wie die Formeln:


$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2}$
Aethylen

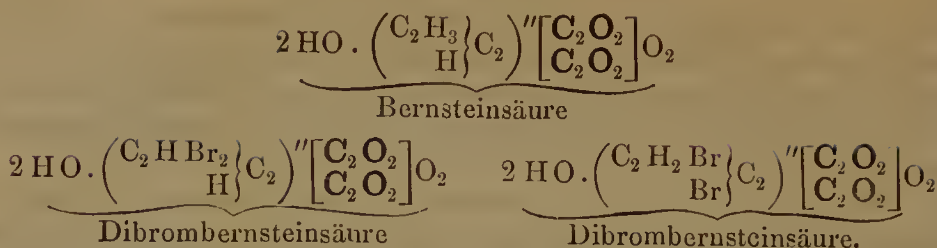

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(HBr_2)\\H\end{matrix}\right\}C_2}$
Dibromäthylen


$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\Br\end{matrix}\right\}C_2}$
Dibromäthylen

symbolisch ausdrücken, und es ist somit leicht zu verstehen, dass die gleichartigen Verbindungen dieser isomeren gebromten Radicale in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten nicht identisch, sondern auch nur isomer sind. Die Verschiedenheit der rationellen Zusammensetzung der beiden Dibrombernsteinsäuren lässt sich in diesem Sinne ebenfalls leicht durch Formeln ausdrücken, wenn man die Symbole jener beiden Dibromäthylene für das des Aethylens in die Formel der Bernsteinsäure einschiebt:

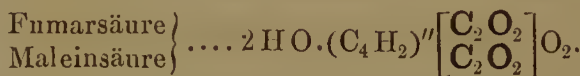
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 293.



Es lässt sich voraussagen, dass ebenfalls zwei (nicht mehr) monobromirte Bernsteinsäuren existiren, von denen die eine das Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2Br\\H\end{matrix}\right\}C_2$, die andere das isomere Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Br\end{matrix}\right\}C_2$ besitzt.

Es bleibt nun weiter die Frage zu erörtern, wie die Isomerie der wasserstoffärmeren Fumarsäure und Maleinsäure zu erklären sei, welche beide das zweiatomige Radical C_4H_2 an Stelle des Aethylens der Bernsteinsäure enthalten:



Man wird hierüber zu einem klaren Verständniss gelangen, wenn man sich vergegenwärtigt, wie es kommt, dass das Aethylen nach Verlust von zwei Atome Wasserstoff zweiatomig bleibt. Denkt man sich aus der Zusammensetzung des Aethylens: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$, und zwar aus der einatomigen Gruppe C_2H_3 zwei Atome Wasserstoff weggenommen, so bleibt das Radical $\left.\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\right\}C_2 = C_4H_2$ übrig, welches nur dann zweiatomig sein kann, wenn die Atomgruppe C_2H, gleich dem Methyl, einatomig ist. Dass das Radical C_2H, welches im Chloroform und der Ameisensäure dreiatomig ist, zugleich auch einatomig sein kann, ist schon deshalb nicht zu bezweifeln, weil das homologe Radical C_4H_3 bekanntlich ebenfalls bald drei- und bald einatomig ist.

Der Kohlenstoff: C_2, ist nicht absolut ein vieratomiges Element, sondern auch zweiatomig (sogar auch dreiatomig in der Oxalsäure: $2HO.C_4O_6$). Er ist vieratomig in der Kohlensäure und dem Grubengas, zweiatomig in dem Kohlenoxyd und dem Methylen, als zweiatomiges Element aber in allen diesen Verbindungen stets bald mehr bald weniger bestrebt, sich auf die höhere Sättigungsstufe zu erheben. Das Gleiche gilt von allen anderen Elementen, welche mehrere Sättigungsstufen haben. Wir sind längst gewohnt, den Stickstoff im Ammoniak als dreiatomig, in der Salpetersäure und dem Ammoniumoxyd als fünfatomig anzusehen; die Diazoverbindungen von Griess lassen zudem nicht bezweifeln, dass er auch einatomig ist, oder wenigstens als zweiatomiges Doppelelement auftritt. Das Ammonium ist ein einatomiges Radical, weil darin die Sättigungscapacität des fünfatomigen Stickstoffs noch um eine Einheit unbefriedigt geblieben ist; eben so kann das Ammoniak als zweiatomiges Radical der Ammoniumverbindungen gelten, was sich deutlicher bei den

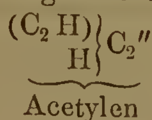
analog zusammengesetzten, als Radicale besser markirten Verbindungen: Triäthylphosphin, Trimethylarsen und Trimethylantimon ausspricht. Wie das Ammonium ist auch das Amid ein einatomiges Radical, aber selbstverständlich nur für die Verbindungen des dreiatomigen Stickstoffs. Für die des fünfatomigen Stickstoffs würde es dreiatomig sein. Ein deutlicheres Beispiel hierfür giebt das dem Amid analoge Kakodyl: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}As$ ab, welches als Verbindung des dreiatomigen Arsens im Kakodyloxyd einatomig, als Verbindung des fünfatomigen Arsens in der Kakodylsäure dreiatomig ist.

Nach diesen Erwägungen kann es nicht befremden, wenn wir den Kohlenwasserstoff: C_2H eben sowohl als drei- wie als einatomiges Radical fungiren sehen. Er ist dreiatomig in den Verbindungen des vieratomigen Kohlenstoffs, einatomig als Radical der Verbindungen des zweiatomigen Kohlenstoffs.

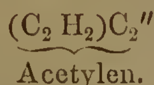
In dem Methyl ist der vieratomige, in dem einatomigen Radical C_2H der zweiatomige Kohlenstoff enthalten, und es hat demnach die Umwandlung des Methyls in dieses wasserstoffärmere Radical die Reduction des vieratomigen Kohlenstoff zu dem zweiatomigen Kohlenstoff im Gefolge, gleich wie durch Entziehung zweier einatomiger Elemente aus den Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs stets eine Verbindung des dreiatomigen Stickstoffs resultirt.

Gehen wir jetzt zu der Frage zurück, wie es zu erklären sei, dass das Aethylen nach Verlust von 2 Atomen Wasserstoff zweiatomig bleibt, so ergiebt sich die Beantwortung sehr einfach von selbst unter der Voraussetzung, dass das im Aethylen vorhandene Methyl es sei, welches die beiden Wasserstoffatome abgegeben habe.

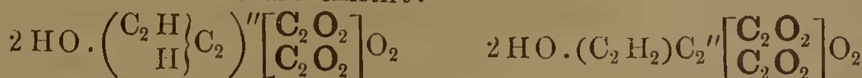
Es ist ausserdem aber noch ein zweiter Fall möglich, nämlich dass im Aethylen das eine selbständig functionirende Wasserstoffatom und zugleich eins der drei unter sich gleichwerthigen Wasserstoffatome des Methyls eliminirt werden. In diesem Falle hat man das restirende Acetylen: C_4H_2 als eine Verbindung von 2 Atomen Kohlenstoff mit dem zweiatomigen Methylen aufzufassen. Es existiren demnach zwei zweiatomige Acetylene, deren verschiedene Zusammensetzung symbolisch durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H)\\H\end{matrix}\right\}C_2''}_{\text{Acetylen}} \qquad \underbrace{(C_2H_2)C_2''}_{\text{Acetylen.}}$$



Nimmt man an, dass das eine Acetylen in der Fumarsäure, das andere in der Maleinsäure existirt:



$$2HO.\left(\left.\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\right\}C_2\right)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2 \qquad 2HO.(C_2H_2)C_2''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$$

so ist leicht verständlich, weshalb diese beiden Säuren nicht durchaus gleiche Eigenschaften haben. Welches von beiden Acetylenen der Fumarsäure und welches der Maleinsäure angehöre, wage ich zur Zeit nicht

zu bestimmen, aber es lässt sich wohl mit Gewissheit annehmen, dass diejenige Säure, welche die Gruppe $\left.\begin{matrix}C_2\,H\\H\end{matrix}\right\}C_2$ enthält, durch Aufnahme von 2 At. Brom in diejenige Dibrombernsteinsäure übergeht, worin die Gruppe $\left.\begin{matrix}C_2\,H\,Br_2\\H\end{matrix}\right\}C_2$ vorhanden ist, und dass von der Säure mit dem Radical $(C_2H_2)C_2$ die andere Dibrombernsteinsäure mit dem Radical $\left.\begin{matrix}C_2\,H_2\,Br\\Br\end{matrix}\right\}C_2$ abstammt.

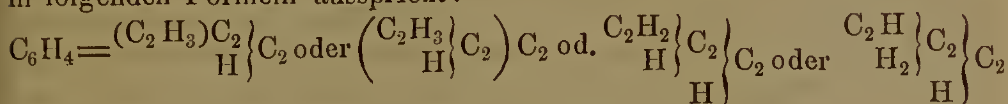
Daraus, dass beide isomere Acetylene durch Assimilirung von je 2 At. Wasserstoff dasselbe eine Aethylen liefern, erklärt sich zugleich die Erfahrung, dass aus der Fumarsäure und Maleinsäure nur eine Bernsteinsäure hervorgeht.

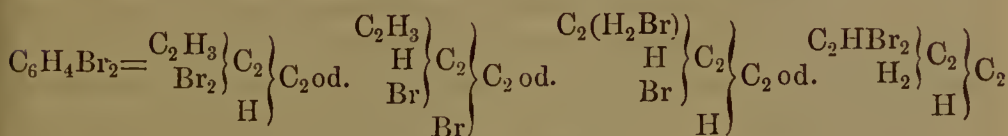
Die Frage, wie es komme, dass die Fumarsäure und Maleinsäure so leicht in einander übergehen, erhält eine befriedigende Beantwortung durch die gewiss nicht gewagte weitere Annahme, dass die beiden darin vorhandenen Acetylene wenig stabile Atomgruppen sind, und dass unter bestimmten Einflüssen das eine Acetylen leicht in das andere sich umwandelt.

Wenn bei den beiden Dibrombernsteinsäuren die Atomgruppe HO_2 an die Stelle von Brom tritt, so hat man zwei verschiedene Dioxybrombernsteinsäuren (Weinsäuren), die eine mit dem Dioxyäthylen von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_2\,H\,(H\,O_2)_2\\H\end{matrix}\right\}C_2''$, die andere mit dem isomeren Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2\,(H\,O_2)\\(H\,O_2)\end{matrix}\right\}C_2''$. Vielleicht haben eben hierin die abweichenden Eigenschaften der Weinsäure und Antiweinsäure ihren Grund. — Auch existirt gewiss noch eine zweite Aepfelsäure, welche, wenn die eine das Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2\,(H\,O_2)\\H\end{matrix}\right\}C_2$ enthält, das isomere Radical $\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\(H\,O_2)\end{matrix}\right\}C_2$ besitzt.

Ganz in gleicher Weise lassen sich die Isomerien der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erklären. Alle drei enthalten das zweiatomige Radical $C_6\,H_4$, welches zu dem zweiatomigen Propylen: $C_6\,H_6$, genau in derselben Beziehung steht, wie das Acetylen zum Aethylen. Lösen wir zunächst dieses Propylen, so wie vorhin das Aethylen, in seine näheren Bestandtheile auf, so stellt es sich als Methylen dar, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Aethyl vertreten ist, Propylen (Aethylomethylen): $= \left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2$. Das Aethyl selbst ist wiederum Methyl, welches eins seiner drei gleichartigen Wasserstoffatome durch Methyl substituirt enthält: Aethyl $= \left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$. Schieben wir diese detaillirtere Formel für jene einfachere Formel des Aethyls in die des Propylens ein, so haben wir als rationellen symbolischen Ausdruck für dieses die Formel: $\left(\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2\\H\end{matrix}\right\}C_2\right)''$.

In diesem Radical können nun mit Erhaltung seiner Diatomität je 2 At. Wasserstoff auf viererlei verschiedene Weisen durch je 2 At. Brom u. a. ersetzt oder ohne Substitution ausgeschieden werden, wie sich in folgenden Formeln ausspricht:



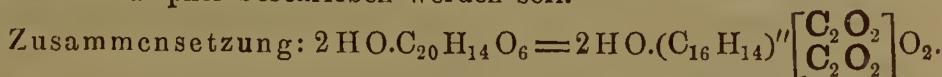


Setzt man diese verschiedenen Grössen in den Formeln der Itaconsäure und der isomeren Verbindungen, resp. der Dibrombrenzweinsäuren, an die Stelle von C_6H_4 resp. $C_6H_4Br_2$, so erkennt man leicht, dass nicht weniger als vier isomere Säuren von der Zusammensetzung der Itaconsäure, und eben so viele verschiedene Dibrombrenzweinsäuren existiren. Von diesen sind bis jetzt erst je drei bekannt, die beiden vierten Verbindungen bleiben noch aufzufinden.

Es ist gegenwärtig wohl noch zu früh, darüber eine Meinung auszusprechen, welches jener vier zweiatomigen Radicale in der Itaconsäure, welches in der Citraconsäure u. s. w. enthalten ist. Bis zur Entscheidung dieser Frage müssen erst noch mehr Erfahrungen gesammelt werden, als jetzt vorliegen.

Camphersäure.

Diese Säure, welche durch Oxydation des gewöhnlichen Camphers mittelst Salpetersäure entsteht, ist schon im vorigen Jahrhundert (1785) von Kosegarten entdeckt, später von Bouillon-Lagrange[1]), Brandes[2]), Liebig[3]), Malaguti[4]) und Laurent[5]) näher untersucht. — Sie ist nicht zu verwechseln mit der einbasischen Campholsäure, welche durch Erhitzen von Campher mit Kali und Kalk erhalten wird, und später beim Campher beschrieben werden soll.



Zusammensetzung: $2HO.C_{20}H_{14}O_6 = 2HO.(C_{16}H_{14})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Die Camphersäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Blättchen oder Nadeln, ist geruchlos, hat einen sauren, hintennach bittern Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser, von welchem sie nach Brandes bei 12,5° C. 88 Thle., bei 25° C. 70 Thle., bei 50° C. 40,7 Thle., bei 62,5° C. 17,2 Thle., bei 96° C. 8,6 Thle. erfordert. Sie schmilzt bei 62,5° C. (Brandes), nach anderen Angaben bei 70° C.; in höherer Temperatur zerfällt sie in Wasser und Anhydrid. — Ihre Lö-

[1]) Annales de Chim. et de Phys. Bd. 23, S. 153 und Bd. 27, S. 19 und 221. — [2]) Schweigger's Journal für Chemie, Bd. 38, S. 269. — [3]) Annalen der Chemie Bd. 22, S. 50. — [4]) Daselbst, S. 38. — [5]) Daselbst, S. 135.

sungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes rechts, und zwar beträgt das Rotationsvermögen 38°; dasselbe nimmt nach Zusatz von Alkali ab.

Man gewinnt die Camphersäure aus dem gewöhnlichen Campher durch anhaltendes Kochen mit etwa der zehnfachen Gewichtsmenge starker Salpetersäure unter häufigem Zurückgiessen der überdestillirten Säure, bis sich der Campher gelöst hat und keine salpetrigsauren Dämpfe mehr auftreten. Die saure Flüssigkeit wird darauf durch Eindampfen concentrirt, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Um die Krystalle der unreinen Camphersäure von den fremden Beimischungen zu befreien, löst man sie in wässrigem Kali, wobei sich meistens noch etwas unveränderter Campher absondert, scheidet aus der davon getrennten Flüssigkeit die Säure durch Salpetersäure wieder aus, und krystallisirt mehrere Male aus Wasser und aus Alkohol um.

Die so aus gewöhnlichem Campher gewonnene Camphersäure dreht, wie erwähnt, die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Neben dieser existirt noch eine andere eben so stark links drehende Camphersäure, welche nach gleichem Verfahren aus dem links drehenden Campher von *Matricaria Parthenium* bereitet wird und in ihrem übrigen Verhalten ganz mit jener übereinstimmt. Durch Vereinigung beider entsteht eine optisch unwirksame Camphersäure [1]).

Concentrirte Schwefelsäure löst die Camphersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf, Wasser schlägt nachher Camphersäureanhydrid nieder. — Heisse concentrirte Salpetersäure löst die Camphersäure unverändert auf, und scheint sie auch bei anhaltendem Kochen nicht zu zersetzen. — Mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195° C. erhitzt, zerlegt sie sich in Kohlenoxyd, ein farbloses, bei 121° C. siedendes, angenehm und etwas terpentinähnlich riechendes Oel von 0,793 specif. Gewicht bei 25° C. und 4,29 Dampfdichte, welches nach der Formel $C_{18}H_{16}$ zusammengesetzt ist, und ein zweites blassgelbes, bei 250° C. siedendes, angenehm gewürzhaft riechendes Oel von 0,899 specif. Gewicht bei 21° C. von noch nicht ermittelter Zusammensetzung (Gille [2]).

Fünffach-Chlorphosphor verwandelt sich mit der Camphersäure bei anhaltendem Erhitzen auf 100° C. in Camphersäurechlorid (s. d.) und Phosphoroxychlorid.

Beim Erhitzen in einer Retorte über den Schmelzpunkt hinaus zerfällt die Camphersäure leicht in Wasser und Camphersäureanhydrid. — In Verbindung mit Kalkerde und anderen Basen zerlegt sich die Camphersäure beim Erhitzen in Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden bleibt, und Camphoron: $C_{18}H_{14}O_2$, dessen Eigenschaften sich weiter unten beschrieben finden.

---

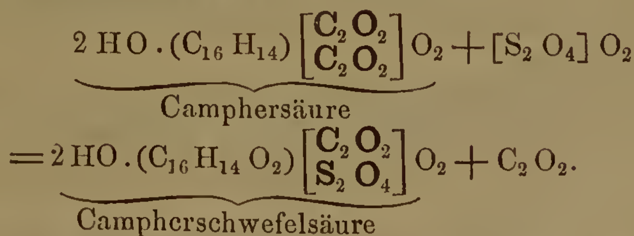
[1]) Chautard, Compt. rend. Bd. 37, S. 166; auch im Journal für prakt. Chemie Bd. 60, S. 139. — [2]) Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. 7, S. 411.

Wasserfreie Camphersäure (Camphersäureanhydrid): $(C_{16}\,H_{14})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$. Sie bildet sich leicht beim Destilliren des Hydrats wie auch der Aethercamphersäure; ferner beim Auflösen des Hydrats in concentrirter Schwefelsäure, woraus sie durch Wasser gefällt werden kann. Das durch Erhitzen von Camphersäurehydrat oder von Aethercamphersäure erhaltene feste Destillat wird mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und hernach aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die wasserfreie Camphersäure krystallisirt in schönen Prismen von 1,194 specif. Gewicht bei 20,5° C., ist anfangs ohne Geschmack, reizt aber nach einiger Zeit den Schlund auf empfindliche Weise, schmilzt bei 217° C., fängt aber schon 130° C. an in schönen Nadeln zu sublimiren. Bei 270° C. kommt sie ins Sieden und destillirt ohne Rückstand über. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem in reichlicher Menge löslich, sie verbindet sich damit nur langsam zu Camphersäurehydrat; daher setzt die heisse frisch bereitete wässrige Lösung den grössten Theil des gelösten Anhydrids wieder in Krystallen ab. Kalter Alkohol löst sie zwar in grösserer Menge als kaltes Wasser, aber auch nur wenig, heisser Alkohol nimmt dagegen eine beträchtliche Menge davon auf. In kaltem Aether löst sie sich ziemlich leicht. Sie wird beim Reiben stark elektrisch.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, schnell beim Erhitzen mit Kalilauge geht das Anhydrid in die wasserhaltige Säure über. Mit Ammoniakgas vereinigt es sich in der Wärme, nicht bei gewöhnlicher Temperatur zu einer mit gelblicher Farbe überdestillirenden Flüssigkeit, welche krystallinisch erstarrt, sich leicht in Alkohol und Wasser löst, beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak entwickelt. Dieses Product ist wahrscheinlich Campheramid. — Wird das Anhydrid in absolut-alkoholischer Lösung mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht, so entsteht campheraminsaures Ammoniumoxyd.

Fein zerriebenes Anhydrid löst sich leicht und unverändert in concentrirter Schwefelsäure auf. Wird diese Lösung auf etwa 60° C. erhitzt, so erfolgt reichliche Entwickelung von Kohlenoxydgas unter gleichzeitiger Bildung von Campherschwefelsäure:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_{16}\,H_{14})\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Camphersäure}} + [S_2\,O_4]\,O_2$$

$$= \underbrace{2\,HO\,.\,(C_{16}\,H_{14}\,O_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\ S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Campherschwefelsäure}} + C_2\,O_2.$$

Der Process verläuft demnach anders wie gewöhnlich, denn in der Regel tritt bei diesen Zersetzungen, z. B. bei der Bildung von Essigschwefelsäure oder Benzoëschwefelsäure, auch von Bernsteinschwefelsäure, Kohlensäure auf.

Camphersaure Salze. Die Verbindungen der Camphersäure mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und haben einen bittern Geschmack. Die meisten anderen Salze sind unlöslich oder schwer löslich. Es sind bis jetzt fast nur die neutralen Salze bekannt.

Camphersaures Kali: $2KO.C_{20}H_{14}O_6$, krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln. Es ist leicht in Wasser löslich, an der Luft zerfliesslich. — Das Natronsalz erhält man in Nadeln oder blumenkohlartigen Massen; es ist gleichfalls sehr leicht löslich.

Camphersaures Ammoniak: $2H_4NO.C_{20}H_{14}O_6$, entsteht durch gelindes Erwärmen von Camphersäurehydrat in trocknem Ammoniakgas und Austreiben des überschüssigen Ammoniaks durch einen trocknen Luftstrom. Es ist ein weisses leicht lösliches Salz. — Die wässrige Lösung des neutralen Salzes verliert beim Kochen Ammoniak, und es scheidet sich dann ein sauer schmeckendes, ebenfalls leicht lösliches, saures Salz in kleinen weissen Prismen ab.

Camphersaurer Baryt: $2BaO.C_{20}H_{14}O_6 + 6HO$, krystallisirt in dünnen Blättchen oder Nadeln, ist leicht löslich in Wasser. — Das Strontiansalz bildet weisse durchscheinende krystallinische Blättchen. — Das Kalksalz: $2CaO.C_{20}H_{14}O_6 + 16HO$, wird leicht durch Kochen von Camphersäurelösung mit kohlensaurem Kalk erhalten, krystallisirt in grossen geschobenen vierseitigen Prismen, reagirt schwach sauer. Bei der trocknen Destillation zerfällt es in kohlensauren Kalk und Camphoron, welches sich weiter unten beschrieben findet. — Das Magnesiasalz bildet sich beim Kochen der Säurelösung mit überschüssiger Magnesia alba. Es krystallisirt beim Erkalten mit verschiedenen Mengen Krystallwasser.

Das Eisenoxydsalz ist ein hellbrauner voluminöser, unlöslicher Niederschlag.

Das Manganoxydulsalz scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in leicht löslichen Krystallblättchen ab. — Das Zinksalz erhält man als weissen Niederschlag; das Nickelsalz fällt mit grünweisser Farbe nieder, ist schwer löslich.

Camphersaures Bleioxyd: $2PbO.C_{20}H_{14}O_6$, fällt beim Vermischen von camphersaurem Akali mit salpetersaurem Bleioxyd mit weisser Farbe unlöslich nieder.

Camphersaures Kupferoxyd: $2CuO.C_{20}H_{14}O_6$, ist ein hellgrüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser; wird bei gelindem Erhitzen lasurblau, bei stärkerem Erhitzen dunkelgrün, dann weiss und zuletzt unter Zersetzung schwarz.

Camphersaures Silberoxyd: $2AgO.C_{20}H_{14}O_6$, ist ein weisser, am Licht sich färbender Niederschlag, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit Hinterlassung von metallischem Silber.

Camphersaures Methyloxyd. Der neutrale Aether ist noch nicht dargestellt, dagegen ist eine saure Verbindung bekannt, die

Methyloxydcamphersäure[1]): $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\HO\end{matrix}\right\}.C_{20}H_{14}O_6$. Man erhält dieselbe durch Erhitzen von 2 Thln. Camphersäure, 4 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Schwefelsäure in einer Retorte unter wiederholtem Zurückgiessen des Destillats. Die zuletzt zurückbleibende, stark braun gefärbte Flüssigkeit wird in Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt. Die gebildete Methyloxydcamphersäure scheidet sich dann als zähes Oel ab, welches nach dem Waschen mit Wasser nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Man presst die Krystalle zwischen Fliesspapier ab, kocht sie mit Wasser und lässt das Ganze ruhig stehen, bis die geschmolzene Substanz wieder krystallinisch geworden ist. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man sie in rhombischen Säulen; die im Wasser geschmolzene Säure erstarrt in langen Nadeln oder sechsseitigen Blättchen.

Die Methyloxydcamphersäure ist in Wasser wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether oder Chloroform löslich. Sie bewirkt in diesen Lösungen eine Drehung des polarisirten Lichtes nach rechts, und zwar ist das Rotationsvermögen $= 51,4^0$. Sie schmilzt bei 68^0 C. und bleibt auch nach dem Erkalten noch lange Zeit zähe. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zerlegt sie sich unter Bildung von Camphersäureanhydrid.

Die wässrige oder alkoholische Lösung der Methyloxydcamphersäure erzeugt in Kalkwasser und in Chlorbaryum keine Fällung, durch Barytwasser wird sie schwach getrübt. Mit essigsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd erzeugt sie krystallinische, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche Niederschläge; in salpetersaurem Silberoxyd bringt sie eine schwache Trübung hervor. Freies Silberoxyd wird davon reducirt.

Camphersaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O.C_{20}H_{14}O_6$. Es geht nebst wasserfreier Camphersäure bei der trocknen Destillation der Aethercamphersäure über. Man lässt aus dem in heissem Alkohol gelösten Destillat das Anhydrid grösstentheils auskrystallisiren, und versetzt dann die Mutterlauge mit Wasser. Das sich ausscheidende, allmälig dicker werdende Oel wird zur Entfernung des noch beigemengten Anhydrids mit etwas alkoholischem Wasser gekocht, dann mit reinem Wasser gewaschen, im Vacuum getrocknet und für sich destillirt.

Das so gereinigte camphersaure Aethyloxyd ist ein etwas gefärbtes Oel von 1,029 specif. Gewicht bei 16^0 C., siedet bei 285^0 bis 287^0 C., riecht stark und auf grosser Oberfläche verbreitet Ekel erregend. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, reagirt neutral und wird durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge in camphersaures Kali und Alkohol zerlegt.

Chlor[2]) wird davon unter Wärme- und Salzsäureentbindung absorbirt. Wenn kein Chlor mehr aufgenommen wird, erhitzt man die gelbe Flüssigkeit, bis sie farblos wird, wäscht mit schwach alkalischem Was-

---

[1]) Loir, Annales de Chim. et de Phys. [3.] Bd. 37, S. 196 u. Bd. 38, S. 483. — [2]) Malaguti, Annalen der Chemie Bd. 32, S. 33.

ser, dann wiederholt mit schwachem Alkohol aus und löst zuletzt in absolutem Alkohol auf. Beim Verdunsten im Vacuum bleibt das so gereinigte Product, gechlorter Camphersäureäther: $\left.\begin{matrix} C_4\,(H_3\,Cl_2)\,O \\ C_4\,(H_3\,Cl_2)\,O \end{matrix}\right\} \cdot C_{20}\,H_{14}\,O_6$, als farblose dicke ölartige Flüssigkeit zurück. Dieser gechlorte Aether ist neutral, von allmälig sich entwickelndem bitterm Geschmack und angenehmem Geruch, hat 1,386 specif. Gewicht bei 14° C., wird beim Erwärmen dünnflüssig und hernach zersetzt.

Wässrige Kalilauge wirkt wenig darauf ein. Alkoholische Kalilauge zersetzt die Verbindung in Camphersäure, Essigsäure und Salzsäure.

Aethercamphersäure (Campherweinsäure): $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5\,O \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot C_{20}H_{14}O_6$. Die Darstellung, Eigenschaften und Verhalten dieser Verbindung sind im Wesentlichen denen der Methyloxydcamphersäure gleich, mit dem Unterschiede, dass sie nicht wie diese krystallisirt. Die Reinigung des Rohproducts geschieht am besten durch Auflösen des zuvor mit Wasser ausgeschiedenen Oeles in wässriger Kalilauge, Fällen durch Salzsäure, Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Trocknen des nach dem Verdunsten des Alkohols bleibenden Rückstandes bei 130° C.

Sie ist eine klare, syrupdicke Flüssigkeit von 1,095 specif. Gewicht bei 20° C., hat einen schwachen Geruch und unangenehm bittern, nicht sauren Geschmack, ist kaum löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether leicht mischbar. Bei ohngefähr 190° C. fängt sie an zu sieden und zerfällt dann in camphersaures Aethyloxyd, wasserfreie Camphersäure und weitere gasförmige Zersetzungsproducte. — Durch sehr lange Berührung mit Wasser oder durch längeres Kochen damit zerfällt sie in den neutralen Aether und freie Camphersäure.

Sie verbindet sich mit Basen zu äthercamphersauren Salzen und löst sich leicht in den Alkalien. Durch Säuren wird sie daraus unverändert gefällt. — Das Silbersalz: $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5\,O \\ Ag\,O \end{matrix}\right\} \cdot C_{20}\,H_{14}\,O_6$, fällt beim Vermischen der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd gallertartig nieder. Es ist in Wasser etwas löslich. — In einer Kupfervitriollösung bewirkt das Ammoniaksalz die Fällung eines basischen Salzes. Auch das Zink-, Blei- und Thonerdesalz sind unlöslich.

Camphoron.

Syn. Phoron. Ist das flüchtige flüssige Zersetzungsproduct des camphersauren Kalks.

Zusammensetzung: $C_{18}\,H_{14}\,O_2 = (C_{16}\,H_{14})''[C_2\,O_2]$ (?) — Man erhält das Camphoron[1]) bei der trocknen Destillation des camphersauren

[1]) Gerhardt u. Lies-Bodart, Annalen der Chemie Bd. 72, S. 293. — Lies-Bodart, daselbst Bd. 100, S. 352.

Kalks, wovon man immer nur kleine Portionen verwenden darf, als braunes Oel, aus welchem man durch Rectification leicht die reine Verbindung von constantem Siedepunkt bei 208° C. gewinnt.

Lies-Bodart hat das Camphoron ferner einmal aus dem Safte reifer, an Aepfelsäure armer, wahrscheinlich zuckerreicher Vogelbeeren erhalten, als er eine daraus gewonnene syrupartige Substanz mit Kalk destillirte; wie auch durch Destillation eines dicken Syrups von Krümelzucker mit Kalk. — Nach Fittig[1]) findet es sich auch unter den Producten der trocknen Destillation von Aceton mit Kalk.

Es ist ein gelbliches, an der Luft dunkler werdendes, auf Wasser schwimmendes Oel von stark pfeffermünzartigem Geruch, hat 4,98 Dampfdichte, siedet bei 208° C., ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und besonders leicht in Aether löslich.

Es wird von Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst, durch Wasser daraus grösstentheils unverändert wieder gefällt. — Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein und verharzt es. Von wasserfreier Phosphorsäure wird es ebenfalls lebhaft angegriffen und in Wasser und Cumol: $C_{18}H_{12}$ (s. d. Bd. I, S. 490), gespalten.

Durch Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor verwandelt es es sich in ein angenehm riechendes, gegen 175° C. siedendes, auf Wasser schwimmendes Oel von der Zusammensetzung: $C_{18}H_{13}Cl$.

Kalium wirkt in der Kälte nicht auf das Camphoron ein, aber bei gelinder Erwärmung erfolgt Zersetzung unter Wasserstoffentwickelung.

Die Bildungsweise des Camphorons durch trockne Destillation des camphersauren Kalks lässt vermuthen, dass das Camphoron zu der Classe der Acetone gehört, sofern man unter Acetonen diejenigen Derivate der zweibasischen Kohlensäure versteht, welche die beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch zwei einatomige Alkoholradicale oder durch ein zweiatomiges Radical ersetzt enthalten. Es verbindet sich übrigens nicht wie die meisten Acetone mit sauren schwefligsauren Alkalien. — Anderseits lässt sein Verhalten gegen Kalium und gegen Fünffach-Chlorphosphor schliessen, dass es ein Oxydhydrat und zwar ein alkoholartiger Körper sei. In diesem Falle würde seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}H_{13}O\ .\ HO$ ausgedrückt.

Camphoraminsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{20}H_{16}NO_5 = HO.(C_{16}H_{14})''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]H_2N,O$.

Die Camphoraminsäure[2]) krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, quadratischen Säulen, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zum Theil wieder krystallinisch, zum Theil als glasige durchsichtige Masse,

[1]) Annalen der Chemie Bd. 110, S. 33 und Bd. 112, S. 311. — [2]) Laurent, daselbst, Bd. 60, S. 326.

welche keine Camphoraminsäure mehr ist. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser ziemlich löslich, noch leichter löslich in Alkohol. In höherer Temperatur zerlegt sie sich in Wasser und Camphorimid: $\left.\begin{matrix}(C_{20}H_{14}O_4)'' \\ H\end{matrix}\right\} N$.

Man erhält die Camphoraminsäure durch Sättigen einer absolut-alkoholischen Lösung von Camphersäureanhydrid mit trocknem Ammoniakgas. Beim nachherigen Abdampfen in ganz gelinder Wärme bleibt camphoraminsaures Ammoniumoxyd zurück, dessen wässrige verdünnte Lösung mit Salzsäure versetzt, und dann bei gewöhnlicher Temperatur oder ganz gelinder Wärme verdunstet wird. Die Camphoraminsäure scheidet sich in deutlichen Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt. Wollte man die Camphoraminsäure aus der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Salzsäure frei machen, so würde sie sich als saurer Syrup abscheiden.

Camphoraminsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{20}H_{16}NO_5$. Seine Darstellung ist zuvor angegeben. Es wird durch Umkrystallisiren leicht gereinigt, hat einen säuerlich bittern Geschmack, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schmilzt bei 100° C., verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° bis 160° C. in Wasser, Ammoniak und Camphorimid.

Camphoraminsaures Bleioxyd: $PbO . C_{20}H_{16}NO_5$. Wird eine concentrirte siedende alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes mit weniger als der äquivalenten Menge von essigsaurem Bleioxyd, ebenfalls in heissem Alkohol gelöst, versetzt, so scheidet sich jenes Salz beim Erkalten in kleinen Nadeln aus. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Camphoraminsaures Silberoxyd: $AgO . C_{20}H_{16}NO_5$, wird wie das Bleisalz dargestellt. Der Niederschlag ist gallertartig und besteht aus einem Gewebe von sehr langen, äusserst dünnen, bei 300facher Vergrösserung kaum zu erkennenden Nadeln.

Camphersäurechlorid.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}O_4Cl_2 = (C_{16}H_{14})''\left[\begin{matrix}C_2O_2 \\ C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2$. Man erhält diese Verbindung, nach Moitessier[1]), durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Aeq. Camphersäure und 2 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor auf 100° C. Die Reaction ist anfangs sehr lebhaft und von reichlicher Salzsäuregasentwickelung begleitet. Das gleichzeitig entstehende Phosphoroxychlorid erleichtert die weitere Einwirkung beträchtlich dadurch, dass es jene beiden Körper löst. Wenn die Flüssigkeit in der Retorte keine Krystalle von wasserfreier Camphersäure, welche sich im ersten Zersetzungsstadium bildet, mehr absetzt, ist die Operation beendet. Durch Erhitzen auf 150° C. wird dann das

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 120, S. 252.

Phosphoroxychlorid verflüchtigt, das Camphersäurechlorid bleibt als gelbliche, durchdringend riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit ziemlich rein zurück. Es zerlegt sich in Berührung mit kaltem Wasser langsam, rascher mit siedendem Wasser; bräunt sich beim Erhitzen und erleidet bei 200° C. vollständige Zersetzung unter Bildung von Salzsäure, wasserfreier Camphersäure und eines schweren dem Citronenöl ähnlich riechenden Oels. — Durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak wird es in Campheramid verwandelt.

Komensäure.

Ist auch Paramekonsäure und Metamekonsäure genannt.

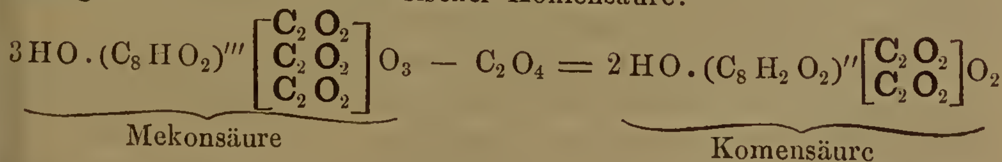
Zusammensetzung: $2HO . C_{12}H_2O_8 = 2HO . C_8 \left\{ \begin{matrix} H \\ HO_2 \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2$.

Die primäre Säure: $2HO . (C_8H_2) \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2$, von welcher die Komensäure abstammt, und welche ich Komansäure nenne, ist noch nicht dargestellt, wird aber muthmaasslich durch Behandlung der Komensäure mit Jodwasserstoff erhalten werden.

Die zweibasische Komensäure ist bis jetzt nur als Zersetzungsproduct der dreibasischen Mekonsäure gekannt, zu welcher sie in gleicher Beziehung steht, wie die Itaconsäure und Citraconsäure zur Aconitsäure. Sie ist zuerst von Robiquet[1]) 1832 beobachtet; ihre Zusammensetzung und Beziehung zur Mekonsäure wurde später von Liebig[2]) ermittelt. Weitere Beobachtungen über diese interessante Säure haben Stenhouse[3]) und How[4]) mitgetheilt. — Der Name Komensäure ist durch Umsetzung der Buchstaben von Mekonsäure gebildet.

Die reine Komensäure krystallisirt in farblosen harten Körnern oder Warzen ohne Krystallwasser, bei langsamem Erkalten der wässrigen Lösung, nach How, in Gruppen von kurzen prismatischen oder blättrigen Krystallen, sie ist luftbeständig, in kaltem Wasser wenig löslich; auch von kochendem Wasser bedarf sie mehr als die 16fache Menge zur Lösung. Wässriger Alkohol löst sie wenig, absoluter Alkohol gar nicht. Ihre Lösung besitzt einen stark sauren Geschmack, sie wird von Eisenoxydsalzen blutroth gefärbt; beim Kochen verschwindet die Farbe allmälig.

Die Mekonsäure unterscheidet sich von der Komensäure durch den Mehrgehalt von 1 At. zweibasischer Kohlensäure:



$$\underbrace{3HO . (C_8HO_2)''' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_3}_{\text{Mekonsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{2HO . (C_8H_2O_2)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2}_{\text{Komensäure}}$$

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [2.] Bd. 51, p. 236, und Bd. 53, p. 428; auch in Annalen der Chemie Bd. 5, S. 90. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 7, S. 237 u. Bd. 26, S. 116. — [3]) Daselbst, Bd. 51, S. 237. — [4]) Daselbst, Bd. 80, S. 65 u. Bd. 83, S. 350 ff.

und zersetzt sich in Kohlensäure und Komensäure schon durch blosses Kochen ihrer wässrigen Lösung, besser bei Gegenwart von starker Salzsäure. Wird die Mekonsäure allein mit Wasser gekocht, so bildet sich neben Komensäure noch ein brauner extractartiger Körper. Am besten erhitzt man, nach Stenhouse, mekonsauren Kalk mit einem grossen Ueberschuss von starker Salzsäure zum Sieden. Beim Erkalten scheidet sich dann die gebildete Komensäure in harten, roth gefärbten Krystallen ab. Als beste Reinigungsmethode dieser rohen Säure empfiehlt Stenhouse, sie mit Hülfe der Wärme in einem geringen Ueberschuss von concentrirter Kalilauge zu lösen und heiss zu filtriren, wodurch jede Spur noch vorhandenen Kalks entfernt wird, das beim Erkalten der Lösung in warzenförmigen Massen auskrystallisirte Kalisalz durch Waschen mit etwas Wasser von der stark gefärbten Mutterlauge zu befreien, das Salz dann durch reine siedende Salzsäure zu zersetzen, und die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure zwei- bis dreimal umzukrystallisiren. Die so bereitete Säure hat immer noch einen Stich ins Rothgelbe; durch Behandlung mit reiner Thierkohle wird sie leicht vollkommen rein erhalten.

Nach How ist es zweckmässiger, die rohe Komensänre zum Zweck der Reinigung in Aetzammoniak statt in Kalilauge zu lösen. Man kocht die dunkel gefärbte, körnige Säure unter allmäligem Zusatz von Ammoniak so lange mit Wasser, bis Alles gelöst ist, und filtrirt sogleich. (Zu langes Kochen und ein Ueberschuss von Ammoniak muss vermieden werden, weil dies eine Zersetzung und Bildung einer färbenden Materie zur Folge hat.) Das Ammoniaksalz, welches beim ruhigen Stehen der schwarzen Lösnng sich in gelben harten Krystallen absetzt, wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollkommen weiss erhalten. Auch wenn die Lösung dieses Salzes einen schwachen Stich ins Strohgelbe hat, fällt daraus die Komensäure auf Zusatz von concentrirter Salzsäure weiss und zwar als schweres krystallinisches Pulver nieder, welches durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Verwandlungen der Komensäure. Durch trockne Destillation zerlegt sich die Komensäure in Kohlensäure und Pyrokomensäure, $HO . C_{10} H_3 O_5$ (s. d.). Gleichzeitig bilden sich empyreumatisches Oel und Essigsäure, zuletzt sublimirt Parakomensäure (s. d.), welche mit der Komensäure isomer ist, in federartigen Krystallen, und es hinterbleibt eine schwarzgraue, poröse kohlige Masse.

Durch Salpetersäure, selbst verdünnte, wird die Komensäure beim Erhitzen leicht nnd vollständig zerstört. Die Zersetzungsproducte sind Kohlensäure, Oxalsäure und Blausäure. — Schwefelsäure und schweflige Säure verändern die Komensäure nicht.

Chlor, durch Wasser geleitet, worin sich Komensäure suspendirt befindet, verbindet sich damit unter Substituirung eines Wasserstoffatomes zu Chlorkomensäure. — Aehnlich wirkt wässriges Brom, damit Monobromkomensäure erzeugend.

Jodäthyl, mit fein gepulverter Komensäure und Alkohol über 100° C. erhitzt, erzeugt damit Aetherkomensäure: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8$.

Wird wässriges Ammoniak im Ueberschuss mit Komensäure gekocht, so entsteht eine schwarzrothe Flüssigkeit, woraus sich beim Erkalten amidokomansaures Ammoniak absetzt.

Wasserfreie Komensäure ist noch nicht dargestellt.

Komensaure Salze. Die Komensäure als zweibasische Säure bildet mit den Basen neutrale und saure Salze. Die neutralen Verbindungen mit Kali, Natron und Ammoniak haben in fester Form noch nicht dargestellt werden können.

Saures komensaures Kali: $\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8$. Die Komensäure löst sich beim Kochen mit einem geringen Ueberschuss von Kalilauge leicht auf. Beim Erkalten der Lösung setzt sich aber nicht neutrales, sondern saures Salz ab. Mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in Gruppen von kurzen nadelförmigen quadratischen Prismen. Es ist schwer ganz farblos zu erhalten, reagirt deutlich sauer.

Saures komensaures Natron: $\left.\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8$, wird wie das Kalisalz dargestellt, ist aber viel löslicher als dieses.

Saures komensaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8 + 2HO$. Die heisse Auflösung von Komensäure in einem Ueberschuss von Ammoniak färbt sich sogleich blassgelb, und setzt hernach beim Abdampfen im Vacuum das saure Ammoniaksalz theils als verwirrte Krystallmasse, theils in kleinen vierseitigen Prismen ab, mit einem schwachen Stich ins Gelbe (Stenhouse). How erhielt es in weissen, stark glänzenden quadratischen Prismen. Es ist in kochendem Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich, reagirt sauer, verliert sein Krystallwasser bei 100° C. — Auch aus einer Lösung der Komensäure in einem Ueberschuss von heissem Ammoniak erhält man nur jenes saure Salz. — Das trockne Salz verträgt 177° C. ohne sich zu verändern. Wird es in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 200° C. erhitzt, so schmilzt es unter Schwärzung und es entsteht Amidokomansäure.

Ein saures Ammoniaksalz mit 3 At. Krystallwasser erhält man durch Zusatz von starkem Alkohol zu einer kalt gesättigten Lösung der Komensäure in Ammoniak als strahlenförmige Prismen.

Komensaurer Baryt: $2BaO . C_{12}H_2O_8 + 10HO$, fällt aus der alkalischen Lösung der Säure in Ammoniak nach Zusatz von Chlorbaryum augenblicklich nieder. Der Niederschlag besteht aus kleinen strahlenförmigen Krystallen. Aus verdünnteren Lösungen bilden sich die Krystalle erst nach einiger Zeit, und ihre Menge wächst, bis die ganze Flüssigkeit damit angefüllt ist. Dieselben sind in einzelne Grup-

pen vertheilt, deren seideartig glänzende Nadeln von einem Mittelpunkte ausgehen.

Das Salz ist in heissem Wasser unlöslich, geht aber beim Kochen mit Wasser in eine basische Verbindung über. Es verliert bei 100° C. kein Wasser, erst bei 121° C. gehen 8 At. Wasser fort. Die beiden letzten Wasseratome scheinen sich nicht ohne Zersetzung austreiben zu lassen.

Saurer komensaurer Baryt: $2\left(\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8\right) + 13\,HO$, fällt beim Vermischen einer kalt gesättigten Lösung des sauren Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum sogleich als krystallinischer Niederschlag zu Boden; aus verdünnteren Lösungen setzt es sich langsamer in gut ausgebildeten durchsichtigen Rhomben ab. Es ist in siedendem Wasser löslich, reagirt stark sauer, verliert sein Krystallwasser langsam bei 100° C.

Komensaurer Kalk: $2CaO . C_{12}H_2O_8 + 2HO$ (oder $+ 7HO$ oder $+ 13HO$). Man erhält es in krystallinischen Körnern durch Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes in überschüssigem Ammoniak mit Chlorcalcium. Je nach der geringeren oder stärkeren Verdünnung enthält das Salz bald 2, bald 7, bald 13 Atome Krystallwasser. Es ist in Wasser unlöslich, hält bei 121° C. zwei Atome Krystallwasser zurück, wird durch Kochen mit Wasser in basisches Salz umgewandelt.

Saurer komensaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8 + 7HO$, setzt sich nach dem Vermischen der Lösung des sauren Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium alsbald in glänzenden kleinen durchsichtigen Rhomben ab, deren Menge allmälig zunimmt. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, verliert sein Krystallwasser bei 100° C. langsam, leicht beim Erhitzen auf 121° C.

Komensaure Magnesia: $2MgO . C_{12}H_2O_8 + 11HO$. Wird die alkalische ammoniakalische Lösung der Komensäure mit schwefelsaurer Magnesia vermischt, so setzt sich das Magnesiasalz besonders beim Umrühren der Flüssigkeit in harten krystallinischen Körnern an den Gefässwänden ab. Es ist in kochendem Wasser unlöslich, hält nach anhaltendem Erhitzen auf 100° C. noch 3 At. Krystallwasser zurück.

Saure komensaure Magnesia: $\left.\begin{matrix}MgO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8 + 8HO$. Es ist viel löslicher in Wasser als das saure Baryt- und Kalksalz. Vermischt man concentrirte kalte Lösungen des sauren Ammoniaksalzes und von schwefelsaurer Magnesia, so krystallisirt es nach einiger Zeit in gut ausgebildeten kleinen Rhomben aus. Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man bei langsamer Verdunstung Krystalle von beträchtlicher Grösse, welche, wenn das komensaure Ammoniak gelb gefärbt war, den regelmässig ausgebildeten Krystallen von Blutlaugensalz sehr gleichen. Es reagirt sauer, hält bei 116° C. 2 At. Krystallwasser zurück.

Komensaures Eisenoxyd: $\left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\HO\end{matrix}\right\}.2\,C_{12}H_2O_8 + 6\,HO$ (bei 100°C.). Vermischt man schwefelsaures Eisenoxyd mit einer ziemlich concentrirten kalten Lösung von Komensäure, so wird die Flüssigkeit blutroth, und nach einigen Minuten hat sich eine beträchtliche Menge des Eisenoxydsalzes als sehr kleine pechschwarze Krystalle an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes abgesondert. Diese Krystalle gleichen grob gepulverter Kohle, besitzen aber stärkeren Glanz, sie sind fast geschmacklos, sehr hart, knirschen zwischen den Zähnen. Kaltes Wasser läuft farblos davon ab; lässt man es jedoch einige Zeit damit in Berührung, so nimmt es eine röthliche Farbe an. Die Lösung in siedendem Wasser ist blassroth (Stenhouse).

Eine heisse Lösung von Komensäure reducirt schwefelsaures Eisenoxyd zu Eisenoxydulsalz und die rothe Farbe verschwindet allmälig. Dabei entweicht Kohlensäure und die Flüssigkeit enthält hernach Oxalsäure (How).

Komensaures Bleioxyd: $2\,PbO.C_{12}H_2O_8 + 2\,HO$ (bei 100°C.). Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt in Komensäurelösung einen weissen körnigen, in überschüssiger Komensäure leicht wieder löslichen, in Essigsäure aber unlöslichen Niederschlag von komensaurem Bleioxyd. Man erhält das nämliche Salz durch Zersetzung von komensaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd.

Komensaures Kupferoxyd: $2\,CuO.C_{12}H_2O_8 + 2\,HO$. Vermischt man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer heissen Komensäurelösung, so geht die blaue Farbe in dunkles Grün über, und nach einigen Minuten beginnt komensaures Kupferoxyd krystallinisch mit der Farbe des Schweinfurter Grüns sich abzusetzen. Die zwar kleinen aber deutlich ausgebildeten Krystalle sind längliche Pyramiden von glänzend grüner Farbe. — Beim Vermischen der Kupfervitriollösung mit komensaurem Ammoniak erhält man dasselbe Salz als reichlichen flockigen Niederschlag von gelblich grüner Farbe.

Komensaures Silberoxyd: $2\,AgO.C_{12}H_2O_8$. Die genau neutralisirte Lösung von komensaurem Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben voluminösen Niederschlag von obiger Zusammensetzung. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{12}H_2O_8$, wird als weisser körniger Niederschlag beim Vermischen von wässriger Komensäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten.

Komensaures Aethyloxyd ist noch nicht dargestellt. How hat aber die

Aetherkomensäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.C_{12}H_2O_8$, beschrieben. Derselbe hat sie durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in absolutem Alkohol erhalten, worin sich fein gepulverte Komensäure suspendirt befand, bis alle oder der grösste Theil der Säure aufgelöst war. Die klare Lösung hinter-

lässt beim Eindampfen unter 100°C. bis zur Trockne die Aetherkomensäure als krystallinischen Rückstand. Dieser Rückstand wird, wenn er bei fortgesetztem Erhitzen aufgehört hat, nach Salzsäure zu riechen, in heissem (nicht siedendem) Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten die reine Aetherkomensäure in gut ausgebildeten nadelförmigen quadratischen Prismen abscheidet. Sie hat, im Vacuum getrocknet, obige Zusammensetzung.

Die Aetherkomensäure ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung erleidet aber bei längerem Kochen eine Zersetzung in Alkohol und Komensäure. Sie reagirt stark sauer, bringt Eiweiss zum Coaguliren und färbt Eisenoxydsalze tief roth. — Trocken erhitzt, fängt die Aetherkomensäure schon bei 100°C. an sich zu verflüchtigen; bei 135°C. schmilzt sie zu einem durchsichtigen bräunlichen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen gefurchten Masse erstarrt. Bei dieser Schmelztemperatur sublimirt sie unzersetzt in langen glänzenden flachen Prismen von grosser Schönheit.

In Berührung mit fixen Basen zersetzt sich die Aetherkomensäure ausserordentlich rasch, so dass es nicht gelungen ist, eines dieser Salze in fester Form darzustellen.

Das ätherkomensaure Ammoniak: $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5\,O \\ H_4\,N\,O \end{matrix}\right\} . C_{12}H_2O_8$, ist das einzig bekannte Salz. Man gewinnt es, nach How, durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die absolut alkoholische Säurelösung, als kleine gelbe, seideartige Büschel. Es behält das seideähnliche Aussehen beim Trocknen, aber an trockner Luft fängt es bald an Ammoniak zu verlieren.

Chlorkomensäure.

Zusammensetzung: $2HO . C_{12}(HCl)O_8 = 2HO . C_8\left\{\begin{matrix} Cl \\ HO_2 \end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$.

Man erhält die Chlorkomensäure, nach How[1]), durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, welches gepulverte Komensäure suspendirt enthält. Dabei geht ein Theil dieser Säure in Lösung, und aus der klaren Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit Chlorkomensäure in farblosen, glänzenden, nadelförmigen Prismen ab. — Zweckmässiger behandelt man, nach How, auf gleiche Weise die kalte gesättigte Lösung des sauren Ammoniaksalzes. Nach Verlauf von mehreren Stunden setzt sich die Chlorkomensäure in Gruppen von langen farblosen Nadeln ab, deren Menge auf Zusatz von Salzsäure noch zunimmt. Die Mutterlauge färbt sich bei langsamem Abdampfen bräunlich, zuletzt stark dunkelbraun. Sie enthält dann ausser Chlorkomensäure, welche sich mit fast schwarzer Farbe abscheidet, und neben dem Farbstoff, noch Oxalsäure.

---

1) Annalen der Chemie Bd. 80, S. 80.

Die erst erhaltenen farblosen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung scheidet sich daraus in kurzen dicken vierseitigen Prismen von schwach gelber Farbe ab. Diese Krystalle enthalten 3 At. Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen.

Die Chlorkomensäure löst sich leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser, und ist überhaupt im Wasser löslicher als die Komensäure. Auch warmer Alkohol löst sie sehr leicht. Sie schmilzt beim Erhitzen und schwärzt sich dann unter Entwickelung von viel Salzsäure. Zuletzt erscheint eine kleine Menge eines krystallinischen Sublimats, welches How für Parakomensäure hält.

Sie bewirkt in Eisenoxydsalzlösungen dieselbe tief rothe Färbung wie die Komensäure. Die wässrige Lösung löst Zink unter Wasserstoffgasentwickelung und Erzeugung von Salzsäure auf. Durch Salpetersäure wird sie schnell in Salzsäure, Blausäure, Kohlensäure und Oxalsäure zersetzt.

Die chlorkomensauren Salze sind denen der Komensäure ganz ähnlich. Die sauren Salze mit Kali, Natron und Ammoniak krystallisiren leicht. Die Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt beim Vermischen mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium krystallinische Niederschläge, welche je nach der Concentration der Flüssigkeiten langsamer oder schneller zum Vorschein kommen.

Auch das Kupfersalz fällt krystallinisch nieder.

Chlorkomensaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_{12}\,(HCl)\,O_8$. Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer Auflösung der Säure in geringem Ueberschuss von Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd als gelben amorphen flockigen Niederschlag. Es ist in siedendem Wasser unlöslich, nimmt beim Trocknen die Consistenz und Klebrigkeit des Thones an.

Saures chlorkomensaures Silberoxyd: $2\left(\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}\,(HCl)\,O_8\right) + 3\,HO$, fällt aus der warmen wässrigen Säurelösung beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser, aus fedrigen Krystallen bestehender Niederschlag zu Boden. Es lässt sich, nachdem es mit kaltem Wasser hinlänglich ausgewaschen ist, aus siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet dann glänzende kurze prismatische Nadeln. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Bromkomensäure.

Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{12}\,HBrO_8 = 2\,HO\,.\,C_8\left\{\begin{matrix}Br\\HO_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}\right.O_2$.

Die Komensäure wird von wässriger Bromlösung, wenn Brom nicht in zu grossem Ueberschuss vorhanden ist, zu einer farblosen Flüssigkeit leicht gelöst; nach wenigen Stunden scheidet sich daraus die erzeugte

Bromkomensäure in schönen vierseitigen Prismen ab, oft von ziemlicher Länge und mit starkem Lichtbrechungsvermögen. Die Krystalle enthalten 3 Atome Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen. Sie kann auch direct aus der Mekonsäure durch Behandlung mit Bromwasser gewonnen werden, worin sich die Mekonsäure unter Aufbrausen löst. Schon beim Stehen, in grösserer Menge beim Abdampfen, setzt sich die gebildete Bromkomensäure ab.

Die Brömkomensäure gleicht ganz der Chlorkomensäure, sie ist indess in heissem Wasser und in Alkohol nicht ganz so löslich, wie jene. Sie krystallisirt aus Alkohol in schönen Rhomben (How).

Das saure Ammoniaksalz krystallisirt in schönen langen Nadeln; auch die sauren Salze mit Kali und Natron krystallisiren; neutrale Salze mit den Alkalien konnte How nicht gewinnen.

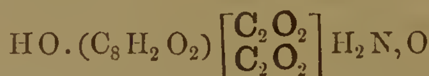
Die sauren Salze mit den alkalischen Erden sind sehr leicht löslich, die neutralen sind unlöslich und amorph.

Neutrales bromkomensaures Silberoxyd setzt sich beim Vermischen der Auflösung der Säure in geringem Ueberschuss von Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd als gelber amorpher Niederschlag ab. Es gleicht ganz dem neutralen Salz der Chlorkomensäure.

Saures bromkomensaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{12}(HBr)O_8$ (bei 100° C), wird durch Vermischen der erwärmten wässrigen Säurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Es ist ein flockiger Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser unverändert in kochendem Wasser löst. Das Salz krystallisirt daraus beim Erkalten in kurzen glänzenden Prismen.

Amidokomansäure.

Mit diesem Namen bezeichne ich die von How [1]) Komenaminsäure genannte Verbindung, in welche die Komensäure beim Kochen mit Ammoniak übergeht. Als Komenaminsäure:



$$HO.(C_8H_2O_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]H_2N,O$$

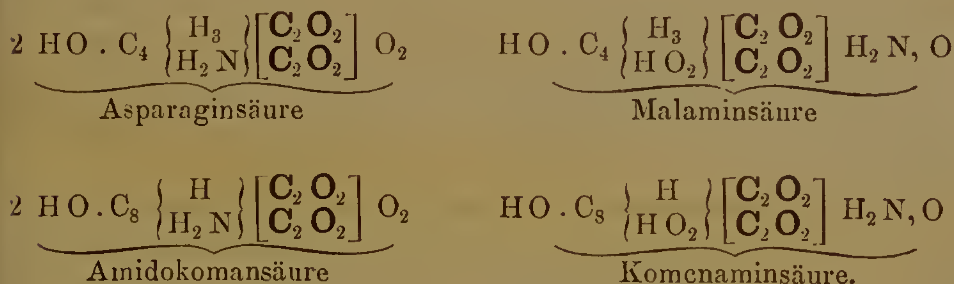
müsste sie einbasisch sein. Sie ist aber, wie sich namentlich aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der beiden Barytsalze ergiebt, eine mit der noch unbekannten wirklichen Komenaminsäure isomere zweibasische Säure, und enthält das Amid nicht extraradical an Stelle von einem Atom Sauerstoff, sondern im Radical das Atom HO_2 substituirend. Sie kann demnach als eine Komensäure aufgefasst werden, welche im Radical: $C_8\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}$, an Stelle von HO_2, Amid, also das amidirte zweiatomige Radi-

[1]) A. a. O.

cal $C_8 \left\{ \begin{matrix} H \\ H_2N \end{matrix} \right\}$ enthält. Beide Säuren, die Komensäure und diese amidirte Verbindung, sind Abkömmlinge der primären, schon S. 589 als Komansäure bezeichneten Säure: $2\,HO.(C_8H_2)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]O_2$, und stehen zu dieser in gleichem Verhältnisse, wie einerseits die Aepfelsäure und andererseits die Asparaginsäure zur Bernsteinsäure.

Zusammensetzung: $2\,HO.C_{12}H_3NO_6 = 2\,HO.C_8 \left\{ \begin{matrix} H \\ H_2N \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$.

Zwischen der Amidokomansäure und der noch unbekannten Komenaminsäure besteht dieselbe Isomerie, wie zwischen der Asparaginsäure und der noch aufzufindenden Malaminsäure:



Man gewinnt die Amidokomansäure durch Kochen einer Lösung von komensaurem Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak. Während dem färbt sich die Flüssigkeit und wird nach kurzer Zeit schwarzroth. Wenn zuletzt fast alles Ammoniak ausgetrieben ist, und man dann die Flüssigkeit erkalten lässt, so fällt ein graues Sediment zu Boden von eigenthümlicher, thonartiger zäher Beschaffenheit. Dieser Niederschlag ist durch anhängenden Farbstoff sehr verunreinigtes amidokomansaures Ammoniak. Durch Auflösen des Niederschlags in siedendem Wasser, wovon er ziemlich schwer aufgenommen wird, und Zusatz von Salzsäure in zur Zersetzung eben hinreichender Menge erhält man die Amidokomansäure in dunkel bronzefarbenen Schuppen, welche sich vollends beim Erkalten ausscheiden. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist deshalb zu vermeiden, weil sich die Amidokomansäure in freier Salzsäure leicht löst.

Die gefärbte Säure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, besonders bei Anwendung eisenfreier Thierkohle, leicht gereinigt, und krystallisirt dann mit 4 At. Krystallwasser in farblosen glänzenden Tafeln oder Schuppen. Dieselben verlieren in trockner Atmosphäre ihren Glanz und effloresciren; sie geben ihr Wasser vollständig bis 100° C. aus.

Man erhält die Amidokomansäure auch durch Erhitzen von saurem komensaurem Ammoniak in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 200° C., Ausziehen der schwarzen kohligen Masse mit heissem Wasser und Zusatz von etwas Salzsäure. Doch ist diese Darstellungsmethode weniger vortheilhaft, als jene erstere.

Die Amidokomansäure ist in kaltem Wasser und absolutem Alkohol sehr wenig, in heissem Wasser und kochendem Alkohol leichter löslich. Die Lösungen reagiren stark sauer. Sie wird ferner leicht sowohl von freiem Alkali, wie von starken Mineralsäuren gelöst, mit welchen beiden sie ganz nach Art der Amidosäuren chemische Verbindungen eingeht. Die wässrige Lösung ertheilt Eisenoxydsalzen eine prachtvolle, tiefe Purpurfarbe, welche durch Zusatz von wenigen Tropfen einer Mineralsäure zerstört wird, bei nachheriger Verdünnung mit Wasser aber wieder zum Vorschein kommt. — Durch Kochen mit kaustischem Kali wird sie, nach How, unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Komensäure zersetzt (?).

Amidokomansaure Salze. Die Säure bildet mit den Alkalien leicht krystallisirende saure Salze, die neutralen Verbindungen sind eben so wenig wie die der Komensäure dargestellt. Sie löst die kohlensauren alkalischen Erden unter Aufbrausen, und es entstehen je nach der Menge der Säure neutrale oder saure Salze. Von diesen sind folgende genauer untersucht:

Saures amidokomansaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}(H, H_2N) O_6$. Man fügt zu der kochenden wässrigen Lösung der Säure so viel Ammoniak, dass die saure Reaction nicht ganz verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt das Ammoniaksalz in kleinen Körnern aus, welche unter dem Mikroskop Bündel von concentrisch gruppirten Nadeln zeigen. Es ist in kochendem Wasser löslich, scheidet sich aber daraus beim Erkalten nicht immer sogleich wieder ab. Die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung zeigt in reflectirtem Lichte ein schönes Farbenspiel.

Amidokomansaurer Baryt: $2\,BaO . C_{12}(H, H_2N) O_6 + 2\,HO$, fällt beim Vermischen einer etwas freies Ammoniak enthaltenden Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum als schweres weisses Pulver nieder. Das Salz ist in kochendem Wasser unlöslich; es behält sein Krystallwasser bei 100° C. zurück.

Saurer amidokomansaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}(H, H_2N) O_6 + 2\,HO$, fällt auf Zusatz einer Lösung des sauren Ammoniaksalzes zu Chlorbaryumlösung in strahligen Gruppen nieder. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man es in einzelnen Prismen. Seine Lösung reagirt sauer. Die beiden Atome Krystallwasser gehen bei 100° C. nicht fort.

Der neutrale und saure amidokomansaure Kalk sind jenen Barytsalzen ganz ähnlich. Die Verbindungen mit den schweren Metalloxyden sind nicht weiter untersucht.

Wie schon oben bemerkt, löst sich die Amidokomansäure in starken Säuren auf und geht damit chemische Verbindungen ein. Bekanntlich besitzen aber nicht bloss die Amidosäuren, sondern auch deren Aether diese Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen. Eine solche Verbindung

von Aetheramidokomansäure mit Salzsäure hat How [1]) in fester Form auf folgende Weise dargestellt.

Man leitet troekne Salzsäure in eine absolut-alkoholische Lösung von Amidokomansäure, verdampft die Flüssigkeit und trocknet das sich dabei abseheidende Oel schliesslich bei 100° C. Es wird dann zu einem festen Körper, welcher aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Dies ist:

salzsaure Aetheramidokomansäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.C_{12}(H, H_2N)O_6$ $+ HCl + 2HO$. Die entspreehende Jodverbindung soll sich durch Erhitzen einer Mischung von Jodäthyl und absolut-alkoholischer Lösung von Amidokomansäure in einer verschlossenen Glasröhre auf 150° C. erzeugen (How).

Die Aetheramidokomansäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.C_{12}(H, H_2N)O_6$ $+ 2HO$, entsteht, nach How, aus jener salzsauren Verbindung durch Behandlung mit Silberoxyd oder Ammoniak. Bei Anwendung des letzteren muss die Flüssigkeit etwas sauer bleiben. Sie schlägt sich dabei sogleich in Nadeln krystallisirt nieder. Sie reagirt neutral, verliert bei 100° C. ihr Krystallwasser, ist löslieh in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, schmilzt bei 205° C. zu einer gelben Flüssigkeit, wird durch Ammoniak in der Kälte nicht verändert, von Mineralsäuren leicht gelöst, von Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Oxalsäure.

Parakomensäure.

Bei der troeknen Destillation von Komensäure oder Mekonsäure geht mit Brenzkomensäure gegen Ende der Operation ein Sublimat über, welehes grosse Aehnliehkeit und gleiehe Zusammensetzung mit der Komensäure hat, von Stenhouse aber für eine isomerische Modification derselben gehalten wird.

Man gewinnt sie, nach Stenhouse [2]), am besten durch Sublimation von Mekonsäure in dem S. 56 beschriebenen Mohr'schen Apparat, und zwar bei einer so hohen Temperatur, als das Papier ohne Verkohlung verträgt. Die grössere Menge der gleichzeitig gebildeten Brenzkomensäure wird hierbei zerstört oder verflüchtigt, während sieh im Hute und auf dem Papierdeckel die Parakomensäure in dunkelgelben Krystallen nebst etwas Brenzkomensäure absetzt. Sie wird durch Waschen mit kaltem Wasser oder Alkohol, worin sie viel weniger löslich ist, als letztere, von dieser befreit, darauf in siedendem Wasser gelöst und mit etwas Thierkohle gekocht. Beim Erkalten des Filtrats setzt sie sich in

[1]) Edinb. phil. Journal, new ser. Bd. I, S. 212 ff. — Auch im pharmaceutischen Centralblatt 1855 S. 371. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. 49, S. 25.

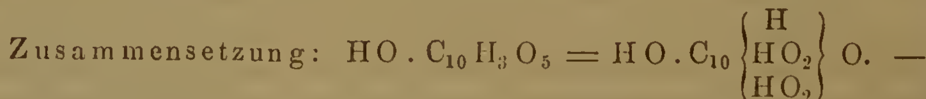
harten Krystallen ab, welche einen schwachen Stich ins Gelbliche besitzen. Diese Krystalle nehmen, wenn sie nicht schnell getrocknet werden, eine blassrothe Farbe an; ihre Lösungen, obwohl in der Kälte röthlich, werden beim Erwärmen beinahe farblos.

Im Ansehen und hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol, so wie hinsichtlich ihres stark sauren Geschmacks und verschiedener anderer Reactionen gleicht die Parakomensäure ganz der Komensäure. Sie unterscheidet sich von letzterer hauptsächlich nur dadurch, dass sie in einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd keine Fällung erzeugt, während die Komensäure einen reichlichen, gelbgrünen Niederschlag giebt, und dass sie beim Vermischen mit neutralem essigsaurem Bleioxyd eine kleine Menge eines weissen körnigen Niederschlags hervorbringt, welcher beim Bewegen der (nun freie Essigsäure enthaltenden) Flüssigkeit sogleich wieder verschwindet, aber auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak wieder zum Vorschein kommt. Die Komensäure dagegen erzeugt in einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, nach Stenhouse, einen voluminösen, schwach gelblich gefärbten Niederschlag, welcher selbst in einem grossen Ueberschuss von Essigsäure unlöslich ist.

So wahrscheinlich es ist, dass die Komensäure eben so wie die Fumarsäure oder die Itaconsäure eine und sogar mehrere isomerische Modificationen neben sich habe, so sind doch die von Stenhouse beobachteten Verschiedenheiten der Komensäure und Parakomensäure zu unerheblich, um auf Grund derselben die Paramekonsäure für eine besondere Säure zu halten. Es ist abzuwarten, ob wir bei einer neuen Bearbeitung dieses Gegenstandes nicht eine anderweitige Aufklärung über jene Verschiedenheiten erhalten.

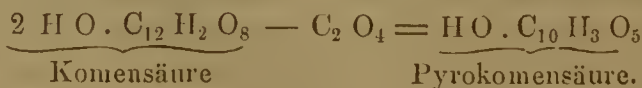
Pyrokomensäure

ist auch Brenzmekonsäure oder Pyromekonsäure genannt, da sie durch trockne Destillation der Mekonsäure gewonnen wird. Sie ist aber nicht sowohl ein directes Zersetzungsproduct der Mekonsäure, als vielmehr ein Zersetzungsproduct der Komensäure.



Zusammensetzung: $HO . C_{10} H_3 O_5 = HO . C_{10} \left\{ \begin{matrix} H \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} O.$ —

Die Pyrokomensäure [1]) ist homolog und in vielen Beziehungen sehr ähnlich der Pyrogallussäure (s. d. S. 299), und zugleich isomer der S. 370 beschriebenen Furfurinsäure. Ihre Bildung aus der Komensäure erfolgt einfach unter Verlust von 1 At. zweibasischer Kohlensäure:



$$\underbrace{2\, HO . C_{12} H_2 O_8}_{\text{Komensäure}} - C_2 O_4 = \underbrace{HO . C_{10} H_3 O_5}_{\text{Pyrokomensäure.}}$$

[1]) Stenhouse, Annalen der Chemie, Bd. 49, S. 18. — Brown, daselbst, Bd. 84, S. 32.

Die Pyrokomensäure sublimirt in schönen grossen, durchsichtigen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, auch in Aether, und krystallisirt daraus in ziemlich grossen vierseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 120° C. bis 125° C., verflüchtigt sich aber schon bei 100° C. vollständig. Sie schmeckt und reagirt sehr schwach sauer. Ihre Lösung wird durch Hinzufügung eines einzigen Tropfens Kalilauge alkalisch, da sie sich mit den Alkalien merkwürdiger Weise nicht zu verbinden vermag. Sie färbt Eisenoxydsalze tief roth. Von der Pyrogallussäure, mit welcher sie so grosse Aehnlichkeit hat, weicht sie darin ab, dass sie nicht so leicht oxydirbar ist.

Zur Darstellung der Pyrokomensäure bedient man sich am besten der Mekonsäure, und zwar eignet sich dazu, nach Brown, recht gut die unreine Mekonsäure, welche man aus dem rohen mekonsauren Kalk durch zweimalige Behandlung mit Salzsäure erhält. Man destillirt die trockne Mekonsäure in einer Retorte bei einer Temperatur von 260° bis 315° C., und reinigt das in Form einer öligen halbflüssigen Masse enthaltene Destillat durch Pressen zwischen Fliesspapier und nochmalige Sublimation bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in einem cylindrischen Glasgefäss, welches mit einer Anzahl von Querscheidewänden aus Filtrirpapier versehen ist. Man gewinnt sie so gleich farblos (Brown) und ist des weiteren Reinigens durch wiederholtes Umkrystallisiren überhoben.

Verwandlungen der Pyrokomensäure. Wie schon bemerkt, ist die Pyrokomensäure weniger leicht oxydirbar als die homologe Pyrogallussäure. Doch wird auch sie durch starke Salpetersäure zersetzt; bei gelindem Erwärmen wirkt dieselbe sehr heftig darauf ein, und erzeugt damit Oxalsäure und Blausäure.

Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit auf, woraus sich beim Erkalten die Pyrokomensäure unverändert wieder absetzt.

Chlor, in wässrige Pyrokomensäure eingeleitet, bewirkt eine vollständige Zersetzung. Die Lösung enthält hernach Oxalsäure.

Bromwasser verwandelt die Pyrokomensäure in Brompyrokomensäure.

Pyrokomensaure Salze. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Pyrokomensäure sich wohl mit den schwächeren Basen, nicht aber mit den Alkalien zu verbinden vermag. Vermischt man die heisse wässrige Lösung derselben mit starker Kalilauge im Ueberschuss, so setzen sich nach einigen Stunden Krystalle daraus ab, welche unveränderte Pyrokomensäure sind. Das Gleiche beobachtet man bei Behandlung der Säure mit Ammoniak.

Pyrokomensaurer Baryt: $BaO.C_{10}H_3O_5 + HO$ (bei 100° C.) setzt sich aus der Mischung einer warmen ammoniakalischen Lösung der Pyrokomensäure und von essigsaurem Baryt nach kurzer Zeit in kleinen farblosen seideglänzenden Nadeln ab. Er bedarf 40 Thle. Wasser von 15°C. zur Lösung; die Lösung reagirt stark alkalisch, sie giebt mit Eisenchlo-

rid eine schwache rothe Färbung. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum setzt sich das Salz in kurzen gelblich gefärbten Prismen ab. Es wird von Alkohol nur wenig gelöst.

Pyrokomensaurer Strontian: $SrO.C_{10}H_3O_5 + HO$ (bei 100° C.), fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Strontian mit einer eben solchen von Pyrokomensäure, welche ammoniakalisch gemacht ist, sogleich in kleinen seideglänzenden Nadeln nieder. Es wird von Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter gelöst, reagirt alkalisch. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es in gelben sternförmig gruppirten Krystallen.

Pyrokomensaurer Kalk: $CaO.C_{10}H_3O_5 + HO$, erhält man in kleinen farblosen seideglänzenden Nadeln, wenn man zu überschüssiger Lösung von essigsaurem Kalk eine warme ammoniakalische Lösung von Pyrokomensäure fügt. Es ist in kochendem Alkohol schwer löslich, etwas leichter in heissem Wasser, woraus es sich beim allmäligen Erkalten in Krystallen von beträchtlicher Grösse absetzt. Die Lösung reagirt alkalisch.

Pyrokomensaure Magnesia: $MgO.C_{10}H_3O_5$. Eine warme wässrige Lösung von Pyrokomensäure giebt mit essigsaurer Magnesia einen weissen amorphen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag von obiger Zusammensetzung. Es enthält kein Krystallwasser.

Pyrokomensaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 3C_{10}H_3O_5$. Wird die heisse concentrirte wässrige Säurelösung mit Eisenchlorid vermischt, so setzt sich aus der rothen Flüssigkeit beim Erkalten das gebildete Eisensalz allmälig in zinnoberrothen Krystallen ab. Sie sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, und lösen sich auch schwer in kochendem Wasser. Diese Lösung besitzt eine rothgelbe Farbe.

Pyrokomensaures Bleioxyd: $PbO.C_{10}H_3O_5$, fällt augenblicklich als dichtes krystallinisches Pulver nieder, wenn man eine warme concentrirte ammoniakalische Lösung der Pyrokomensäure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es ist in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich. Am Lichte färbt es sich schnell gelb.

Pyrokomensaures Kupferoxyd: $CuO.C_{10}H_3O_5$. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit einer warmen wässrigen Lösung von Pyrokomensäure in glänzenden grünen, leicht brüchigen Nadeln ab. Es ist in Alkohol und Wasser nur wenig löslich.

Pyrokomensaures Silberoxyd setzt sich beim Vermischen einer kalten Lösung von Pyrokomensäure mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak als gelber gallertartiger Niederschlag ab, welcher sich leicht dunkelbraun färbt. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich.

Brompyrokomensäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{10} (H_2 Br) O_5$. — Fügt man Bromwasser zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Pyrokomensäure, welche in Ueberschuss bleiben muss, so verschwindet die Farbe des Broms schnell, und man erhält eine farblose Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit Brompyrokomensäure in schönen kleinen farblosen Prismen absetzt (Brown [1]). Ueberschuss von Brom bewirkt leicht eine weiter gehende Veränderung unter schliesslicher Bildung von Oxalsäure.

Die Brompyrokomensäure ist wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Die Lösung röthet Lackmuspapier schwach. In kochendem Alkohol löst sie sich leicht, und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen fasrigen Tafeln, aber bei langsamer Abkühlung in kurzen Prismen. Sie färbt Eisenoxyd sehr tief purpurroth, ganz verschieden von dem Roth, welches die Pyrokomensäure damit erzeugt.

Salpetersäure zersetzt sie unter Aufbrausen; Schwefelsäure löst sie unverändert. — Bei der trocknen Destillation schmilzt sie, schwärzt sich dann unter Ausgabe von Bromwasserstoffsäure, und lässt zuletzt eine weisse krystallinische Substanz in geringer Menge sublimiren, deren Natur nicht näher ermittelt ist.

Sie bewirkt in den Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium oder schwefelsaurer Magnesia keine Fällungen, selbst nicht auf Zusatz von Ammoniak. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak erzeugt sie beim Erhitzen einen bläulichen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd wird nicht dadurch gefällt, Silberoxyd beim Kochen zu metallischem Silber reducirt. Das einzige näher untersuchte Salz ist

das brompyrokomensaure Bleioxyd: $PbO . C_{10} (H_2 Br) O_5 + HO$. Es setzt sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer warmen alkoholischen Lösung der Brompyrokomensäure als weisser krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus kleinen Nadeln besteht. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, giebt sein Krystallwasser bei 100° C. nicht ab.

Phtalsäure.

Phenylendicarbonsäure, Phtalinsäure, Naphtalinsäure, Alizarinsäure (Schunk).

Zusammensetzung: $2HO . C_{16} H_4 O_6 = 2HO . (C_{12} H_4) \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2$.

Die Phtalsäure [1]) krystallisirt in farblosen grossen rhombischen vier- oder

---

[1]) A. a. O. — [2]) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 74, S. 33; auch in Annalen der Chemie, Bd. 41, S. 108. — Marignac, Annalen der Chemie, Bd. 42, S. 215. — Schunk, daselbst, Bd. 66, S. 193. — Wolff und Strecker, daselbst, Bd. 75, S. 12.

sechsseitigen Tafeln, schmeckt und reagirt sauer, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; auch Alkohol und Aether lösen sie leicht. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen auf 120° C., nachdem sie zuvor geschmolzen ist, vollständig, unter Zerlegung in Wasser und Anhydrid.

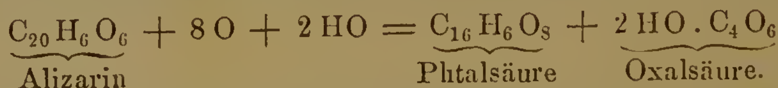
Zur Darstellung der Phtalsäure dienen vorzugsweise zwei einander verwandte Materialien, das Naphtalin und das Alizarin.

Statt des Naphtalins eignet sich besser die Bd. I, S. 531 beschriebene Chlorverbindung, das Dichlornaphtylchlorür - Dichlorwasserstoff. Dieselbe geht durch wenigstens zwölfstündiges Kochen mit der vier- bis fünffachen Menge gewöhnlicher Salpetersäure zum grossen Theil in Phtalsäure über, gleichzeitig entsteht Oxalsäure. Die saure Flüssigkeit wird darauf im Wasserbade möglichst weit eingedampft, und die zurückbleibende gelbliche krystallinishe Masse mit Wasser ausgekocht, welches eine braune, das noch unzersetzte Chlornaphtalin enthaltende Substanz ungelöst zurücklässt. Beim Erkalten der heiss filtrirten wässrigen Lösung krystallisirt die Phtalsäure in Blättchen. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr davon. Sie wird durch Umkrystallisiren, nach Marignac, besser noch durch Sublimation und Auflösen des übergegangenen Anhydrids in kochendem Wasser gereinigt und dann in grossen Blättern krystallisirt erhalten.

Das Naphtalin gehört wahrscheinlich zur Classe der Doppelradicale, und ist, wie ich vermuthe, eine Verbindung des einatomigen Radicals $C_{16}H_5$ mit dem ebenfalls einatomigen Radical C_4H_3. Ersteres ist es, welches oder dessen Chlorverbindung die Phtalsäure, letzteres, welches die Oxalsäure liefert.

Wenn man auf gleiche Weise das Naphtalin selbst behandelt, so erzeugen sich neben der Phtalsäure noch verschiedene Nebenproducte, vorzüglich auch Nitrophtalsäure, wovon sie schwierig zu trennen ist.

Alizarin wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wie auch mit Eisenchloridlösung leicht zu Phtalsäure oxydirt (Schunk). Gleichzeitig wird Oxalsäure erzeugt:



$$\underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + 8\,O + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{2\,HO\,.\,C_4O_6}_{\text{Oxalsäure.}}$$

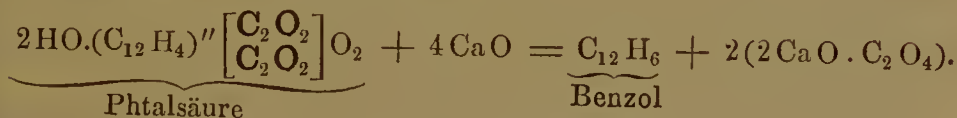
Die nämliche Zersetzung erfährt das vom Alizarin durch den Mindergehalt von 2 At. Kohlenstoff sich unterscheidende Purpurin.

Statt dieser kostbaren Materialien bedient man sich zweckmässiger des Krapps oder des Garancins, welchen Namen der mit heisser Schwefelsäure behandelte und hernach mit Wasser ausgewaschene Krapp führt. Schunk giebt dazu folgende Vorschrift. Man erwärmt in einer Retorte ein Gemisch von Garancin und Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, so lange rothe Dämpfe sich entwickeln, wobei die Farbe des Garancins von Dunkelbraun in Gelb übergeht. Die rothgelbe Flüssigkeit wird abfiltrirt und zur Krystallisation gedampft. Es bleibt dann

eine gelbe krystallinische Masse zurück, welche hauptsächlich aus Phtalsäure und Oxalsäure besteht. Man wäscht davon die freie Salpetersäure mit wenig kaltem Wasser ab, löst den Rückstand in kochendem Wasser auf und fügt dieser Lösung bis zum Verschwinden der sauren Reaction Kalkmilch zu. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit, welche phtalsauren Kalk enthält, wird nun mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Die Phtalsäure scheidet sich hierbei als gelbe Masse aus, welche, nachdem man das beigemengte Chlorcalcium durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt hat, nochmals in kochendem Wasser gelöst wird. Diese gelbe Lösung lässt sich durch Thierkohle fast vollständig entfärben, und die Phtalsäure krystallisirt dann bei gehöriger Concentration der wieder eingedampften Lösung in grossen Tafeln rein aus. Sollten die Krystalle noch nicht ganz farblos sein, so lässt sich die vollständige Entfärbung leicht durch Einleiten von Chlorgas in die kochende wässrige Lösung bewirken.

Chlorgas wirkt nicht auf Phtalsäure ein (Schunk). — Salpetersäure verwandelt sie bei anhaltendem Kochen wahrscheinlich in Nitrophtalsäure, doch hat man diese direct noch nicht aus Phtalsäure dargestellt. — Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verflüchtigt sich, ohne dass Schwärzung erfolgt, Phtalsäureanhydrid.

Beim Erhitzen mit Aetzkalk oder Kalihydrat spaltet sich die Phtalsäure in Benzol und Kohlensäure:



$$\underbrace{2HO.(C_{12}H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Phtalsäure}} + 4CaO = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + 2(2CaO.C_2O_4).$$

Wasserfreie Phtalsäure (Phtalsäureanhydrid): $C_{16}H_4O_6 = (C_{12}H_4)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$. Man erhält sie sehr leicht durch Sublimation des Hydrats, am besten in einem Mohr'schen Sublimationsapparat, wie derselbe S. 56 beschrieben ist. Beim Erhitzen in einer Glasröhre verdichtet sie sich als Oeltropfen, welche hernach krystallinisch erstarren.

Die sublimirte wasserfreie Phtalsäure gleicht vollkommen der gewöhnlichen Benzoësäure. Sie bildet farblose glänzende, vierseitige Prismen mit rhombischer Basis, oder federartig vereinigte Nadeln, schmilzt bei 105° C., ist geruchlos, von schwachem, nicht unangenehmem Geschmack, in kaltem Wasser fast unlöslich. Von kochendem Wasser wird sie unter Rückbildung von Phtalsäurehydrat gelöst. Alkohol und Aether lösen sie unverändert und setzen sie beim Erkalten oder Verdunsten wieder krystallinisch ab. Ihre Dämpfe reizen zum Husten.

Sie wird von Ammoniak unter Wärmeentwickelung gelöst, wobei Phtalaminsäure entsteht.

Phtalsaure Salze. Sie sind mit Ausnahme der Alkalisalze fast alle in Wasser unlöslich oder schwer löslich, geben beim Erhitzen meist Benzol.

Phtalsaures Kali ist sehr leicht löslich, schwierig krystallisirbar. Aus der sehr concentrirten Lösung scheidet es sich beim Vermischen mit Aether in Krystallblättchen ab. — Das Natronsalz ist ebenfalls leicht löslich in Wasser, setzt sich aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in Schüppchen ab. — Das neutrale Ammoniaksalz ist leicht löslich; die Lösung verliert an der Luft Ammoniak und es entsteht saures phtalsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{16}H_4O_6$. Dasselbe krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung von Phtalsäure in Ammoniak in rhombischen Octaëdern oder sechsseitigen Tafeln. Es reagirt sauer, ist luftbeständig, schmilzt bei 120 °C., verliert bei höherer Temperatur Wasser und verwandelt sich in Phtalimid.

Phtalsaurer Baryt fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum nach kurzer Zeit in weissen Schüppchen nieder, es ist in viel Wasser löslich und setzt sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln ab. — Das Kalksalz ist der Barytverbindung ganz ähnlich, aber in Wasser löslicher als dieses. Es wird beim Verdampfen der wässrigen Lösung in grossen glänzenden Prismen erhalten.

Das Zinksalz wird durch Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in heisser wässriger Phtalsäure erhalten, setzt sich beim Verdampfen als Krystallpulver ab, ist in Wasser wenig löslich.

Phtalsaures Bleioxyd: $2PbO . C_{16}H_4O_6$, fällt in der Kälte als weisses Pulver, aus heissen Lösungen als silberweisse Schüppchen nieder; ist in Wasser und auch in Essigsäure unlöslich.

Phtalsaures Silberoxyd: $2AgO . C_{16}H_4O_6$, scheidet sich beim Vermischen kochender Lösungen von phtalsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd in weissen glänzenden Schüppchen aus. Es ist in Wasser etwas löslich.

Phtalsaures Aethyloxyd hat Laurent durch Aetherificiren der alkoholischen Phtalsäurelösung mit Salzsäuregas als ölartige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit erhalten.

Chlorphtalsäuren.

Sie sind wenig gekannt. Die Monochlorphtalsäure ist überhaupt noch nicht dargestellt.

Die Dichlorphtalsäure: $2HO . C_{16}(H_2Cl_2)O_6$, haben Wolff und Strecker[1]) bei Bereitung der Phtalsäure aus dem Bd. I, S. 531 beschriebenen Dichlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoff erhalten. Das Kalisalz derselben, $2KO . C_{16}(H_2Cl_2)O_6$, wurde durch Sättigen der kochenden alkoholischen Säurelösung mit Kalilauge dargestellt, und in silberglänzenden Blättchen ausgeschieden erhalten.

---

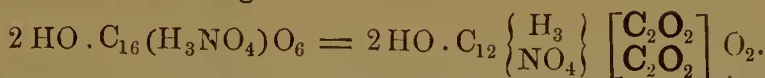
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 75, S. 16.

Die Trichlorphtalsäure: $2 HO . C_{16} (HCl_3) O_6$, bildet sich, nach Laurent [1]), bei lange anhaltendem Kochen des Bd. I, S. 537 beschriebenen Pentachlornaphtylchlorürs mit Salpetersäure neben dem Bd. I, S. 542 beschriebenen Perchloralizoylchlorür, und ist in der sauren Flüssigkeit enthalten, woraus sich letzteres als harzartige Materie abgeschieden hat. Diese saure Flüssigkeit liefert beim Eindampfen einen Krystallbrei, welcher, zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, die Trichlorphtalsäure als Krystallkörner absetzt.

Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Trichlorphtalsäureanhydrid, eine farblose, nach dem Schmelzen nadelförmig erstarrende Masse.

Nitrophtalsäure.

Zusammensetzung:



$$2 HO . C_{16} (H_3 NO_4) O_6 = 2 HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2 .$$

Die Nitrophtalsäure [2]) erzeugt sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Naphtylnitrüre, wenn man Naphtalin anhaltend mit Salpetersäure kocht. Die von den Naphtylnitrüren getrennte saure Mutterlauge wird zur Vertreibung der Salpetersäure im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Wasser behandelt, welches daraus unter Vermittelung der kleinen Menge noch beigemischter Salpetersäure eine harzartige Materie auszieht, darauf die ungelöst gebliebene Nitrophtalsäure aus kochendem Wasser umkrystallisirt, woraus sie sich beim Erkalten in blassgelben, durchsichtigen Krystallen absetzt. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether gereinigt.

Eine andere von Dusart angegebene Darstellungsmethode der Nitrophtalsäure, durch Erhitzen von Nitrophtalin [3]) mit Aetzkalk und Kalihydrat ist schon Bd. I, S. 558 beschrieben.

Die Nitrophtalsäure krystallisirt in blassgelben rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, mit stark gestreiften Flächen. Sie ist in kochendem Wasser leicht, viel weniger in kaltem Wasser löslich, löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter Bräunung und Entwickelung reizender Dämpfe (Marignac). Bei vorsichtigem Erhitzen zerfällt sie in Wasser und schön sublimirendes Anhydrid (Laurent).

Von ihren Salzen sind folgende bekannt:

Nitrophtalsaures Ammoniak: $2 H_4 NO . C_{16} (H_3 NO_4) O_6$. Es ist schwierig darzustellen, da die wässrige Lösung beim Eindampfen Ammoniak verliert. Es krystallisirt aus concentrirter Lösung, wenn man

---

[1]) Revue scientif. Bd. 13, S. 603. — [2]) Laurent, Revue scientif. Bd. 6, S. 88; Bd. 9, S. 31; Bd. 13, S. 602. — Marignac, Annalen der Chemie, Bd. 38, S. 7. — [3]) Dusart, Annalen der Chemie, Bd. 97, S. 138 ff.

das Ammoniak während des Eindampfens stets ersetzt, in schiefen rhombischen Prismen. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix} H_4 NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{16} (H_3 NO_4) O_6 + HO$, scheidet sich aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der neutralen Verbindung in sechsseitigen Säulen, oder beim freiwilligen Verdunsten der neutralen Salzlösung in glänzenden Blättchen ab.

Das Barytsalz fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum, auch bei ziemlicher Verdünnung, mit weisser Farbe nieder. Man erhält es auch durch Kochen von überschüssiger Säurelösung mit kohlensaurem Baryt als unlösliches gelbes Pulver. Das Strontian- und Kalksalz sind etwas löslicher im Wasser.

Nitrophtalsaures Bleioxyd. Die neutrale Verbindung ist nicht dargestellt. Das basische Salz: $2 PbO . C_{16} (H_3 NO_4) O_6 + 2 PbO$, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit neutralem essigsaurem Bleioxyd als flockiger Niederschlag zu Boden, welcher sich beim Kochen in ein gelbliches Pulver verwandelt. Es ist unlöslich im Wasser, verpufft beim Erhitzen.

Nitrophtalsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_{16} (H_3 NO_4) O_6$, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisses Pulver nieder. Es verpufft beim Erhitzen unter Lichtentwickelung.

Phtalaminsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{16}H_6NO_5 = HO.(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]H_2N,O$.

Die Phtalaminsäure [1]) ist nicht im freien Zustande bekannt. Man erhält ihr Ammoniaksalz: $H_4NO . C_{16} H_6 NO_5$, wenn man die heisse alkoholische Lösung des Phtalsäureanhydrids mit Ammoniak versetzt. Das Salz scheidet sich dann beim Erkalten in kleinen farblosen, an jedem Ende durch zwei Flächen begrenzten Prismen ab. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag von phtalaminsaurem Bleioxyd. Wird derselbe mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die abfiltrirte Lösung der Phtalaminsäure eingedampft, so krystallisirt saures phtalsaures Ammoniak.

Phtalaminsaures Silberoxyd: $AgO . C_{16} H_6 NO_5$. Die concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in kochender alkoholischer Lösung von phtalaminsaurem Ammoniak nicht sofort einen Niederschlag; nach einigen Minuten bildet sich eine Menge feiner Nadeln von phtalaminsaurem Silberoxyd. Das Salz wird durch Kochen mit Wasser unter Abscheidung glänzender Blättchen zerlegt, deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist.

---

[1]) Marignac, Annalen der Chemie, Bd. 42, S. 219. — Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 23, S. 117.

Terephtalsäure.

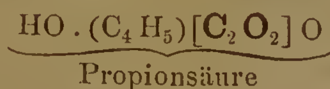
Mit diesem Namen hat Caillot[1]) eine der Phtalsäure isomere Säure belegt, welche er neben anderen Producten durch Oxydation von Terpentinöl mittelst Salpetersäure erhielt. Neuerdings haben Warren de la Rue und Hugo Müller[2]) gefunden, dass sie auch aus dem Cymol durch Behandlung mit Salpetersäure bei der Darstellung von Toluylsäure oder Nitrotoluylsäure entsteht. Das ergiebigste Material ist, nach ihnen, das Römisch-Kümmelöl bei Anwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel.

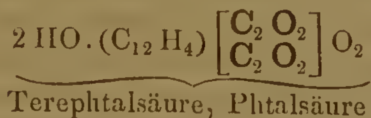
Schon früher ist von Hofmann[3]) beobachtet, dass die Cuminsäure durch Kochen mit einer Mischung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in eine Säure übergeht, welche er Insolinsäure nannte, und welche, nach seinen Versuchen, zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff mehr enthält als die Terephtalsäure. Nach neueren Beobachtungen von de la Rue und Müller (a. a. O.) ist die so gewonnene Insolinsäure mit der Terephtalsäure identisch. Vielleicht sind der von Hofmann untersuchten Säure noch Spuren von Cuminsäure beigemengt gewesen, in Folge dessen der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden wurden.

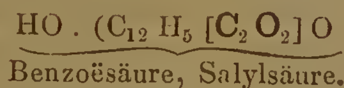
Zusammensetzung: $2HO.C_{16}H_4O_6 = 2HO.(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Die Terephtalsäure ist wie die Phtalsäure eine zweibasiche Säure. Die Isomerie dieser beiden Säuren ist noch unerklärt. Wahrscheinlich hat dieselbe einen ganz ähnlichen Grund wie die Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure (vergl. S. 576 ff.) und die der Benzoësäure mit der Salylsäure. Denn auch hier rührt die Verschiedenheit der Eigenschaften bei scheinbar gleicher rationeller Zusammensetzung ohne Zweifel daher, dass das beiden Säuren gemeinschaftliche zweiatomige Radical entweder verschiedene nähere Bestandtheile oder die nämlichen gleichen Bestandtheile in verschiedenen Functionen enthält. In demselben Sinne, wie die Bernsteinsäure der Propionsäure zugehörend gedacht wird, correspondirt die Terephtalsäure der Benzoësäure und die Phtalsäure wahrscheinlich der Salylsäure:


$$\underbrace{2HO.(C_4H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$


$$\underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2]O}_{\text{Propionsäure}}$$


$$\underbrace{2HO.(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Terephtalsäure, Phtalsäure}}$$


$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5[C_2O_2]O}_{\text{Benzoësäure, Salylsäure.}}$$

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 21, S. 27; auch in Annalen der Chemie, Bd. 64, S. 376. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. 121, S. 86 ff. — [3]) Daselbst Bd. 97, S. 197 ff.

Die Terephtalsäure, aus ihren Salzen durch Säuren gefällt, ist ein weisses geruch- und geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroskop aus äusserst kleinen Kryställchen bestehend erscheint. Sie ist kaum löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Die heiss gesättigte wässrige Lösung besitzt eine deutlich saure Reaction. Beim Erkalten derselben setzt sich daraus die Säure als undeutlich krystallinisches Pulver ab. — Concentrirte Schwefelsäure löst sie unverändert, und kann damit ohne Schwärzung zum Sieden erhitzt werden. Wasser fällt sie hernach wieder aus. Sie schmilzt bei einer sehr hohen Temperatur. Ihr Schmelz- und Siedepunkt fallen beinahe zusammen, doch lässt sie sich nicht ganz unverändert destilliren.

Aus Terpentinöl hat Caillot die Terephtalsäure auf folgende Weise dargestellt. Man lässt in eine Retorte, zu einem Ueberschusse von gewöhnlicher Salpetersäure, welche zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, und welche man erhitzt, Terpentinöl in kleinen Mengen einfliessen. Unter lebhafter Einwirkung, welche sich durch allmäliges Eintröpfeln des Terpentinöls leicht reguliren lässt, entweichen salpetrige Säure, Kohlensäure und Blausäure, und auch unverändertes Terpentinöl geht in die Vorlage über. Die Operation wird unterbrochen, wenn die siedende Flüssigkeit keine röthliche Dämpfe mehr entwickelt. In der Retorte findet sich alsdann eine harzartige Masse und eine saure Flüssigkeit. Man dampft letztere ab, und behandelt den Rückstand mit Wasser, welches eine orangefarbene pechartige Substanz zurücklässt. Diese enthält eine harzartige in Alkohol und Ammoniak unlösliche Verbindung nebst ebenfalls in Alkohol unlöslicher Terephtalsäure, und eine andere in Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche Säure, die Terebenzinsäure; durch Behandlung mit Ammoniak gehen die beiden Säuren in Lösung. Nachdem das Ammoniaksalz durch Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt ist, wird die Terephtalsäure gefällt, und durch Behandlung mit kochendem Wasser oder Alkohol vollends von der darin löslichen andern Säure befreit. Sie besitzt dann obige Eigenschaften.

Man gewinnt nach diesem Verfahren stets nur kleine Mengen der Terephtalsäure; eine bessere Ausbeute gewährt die Cuminsäure oder das Römisch-Kümmelöl bei Behandlung mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure.

Man kocht, nach Hofmann, 1 Thl. Cuminsäure mit einer Mischung von 5,5 Thln. sauren chromsauren Kalis, 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 12 Thln. Wasser in einer mit dem unteren Theil vom Liebig'schen Kühlapparat verbundenen Retorte etwa 12 Stunden lang, nach welcher Zeit die Cuminsäurekrystalle, welche sich anfangs in dem aufwärts gerichteten Retortenhals und dem Kühlapparat verdichten, verschwunden sind. Nach dem Erkalten schwimmt ein weisses mehliges Pulver von Terephtalsäure (Hofmann's Insolinsäure) auf der grünen Flüssigkeit, welche ausserdem eine grüne halbgeschmolzene Masse, terephtalsaures Chromoxyd suspendirt enthält. Die abfiltrirte und mit Wasser

gewaschene unlösliche Substanz wird mit Ammoniak gekocht, die vom ausgeschiedenen Chromoxyd abfiltrirte Salzlösung mit Salzsäure übersättigt, und die als weisses Pulver niedergeschlagene Terephtalsäure zur Entfernung noch anhängender Cuminsäure wiederholt mit Wasser und Alkohol ausgekocht.

Statt der Cuminsäure bedient man sich zweckmässiger gleich des Römisch-Kümmelöls, dessen einer Gemengtheil, das Cuminsäure-Aldehyd, bei jener Operation sofort zuerst in Cuminsäure übergeht, und dessen anderer Gemengtheil, das Cymol, durch wässrige Chromsäure ebenfalls zu Terephtalsäure oxydirt wird. Bei Anwendung von Römisch-Kümmelöl empfiehlt es sich, das Oel durch den Tubulus der Retorte allmälig in jene heisse Chromsäurelösung einfliessen zu lassen.

Die Terephtalsäure erfährt schon bei der Sublimation eine theilweise Zersetzung in Benzoësäure, Benzol und Kohlensäure unter gleichzeitiger Abscheidung von etwas Kohle. Benzol und Kohle sind hier jedenfalls secundäre Producte. Es ist beachtenswerth, dass die Terephtalsäure beim Erhitzen nicht wie die Phtalsäure in Wasser und Anhydrid zerfällt. — Beim Erhitzen mit Aetzbaryt bilden sich Benzol und kohlensaurer Baryt ebenfalls unter Schwärzung.

Sie wird durch anhaltendes Kochen mit Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali nicht weiter verändert, ebenfalls nicht durch Kochen mit starker Salpetersäure. — Eine Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure verwandelt sie in Nitroterephtalsäure (de la Rue und Müller).

Fünffach Chlorphosphor erzeugt damit Terephtalsäurechlorid.

Terephtalsaure Salze. Die Terephtalsäure ist eine zweibasische Säure, wennschon sie nicht wie die meisten anderen zweibasischen Säuren, wenigstens nicht durch Erhitzen, ein Anhydrid liefert. Ob nicht wasserfreie Phosphorsäure ihr bei gelindem Erwärmen Wasser entzieht und sie in Anhydrid überführt, bleibt noch zu ermitteln. Die zweibasische Natur der Terephtalsäure offenbart sich nicht bloss in der Existenz neutraler und saurer terephtalsaurer Salze, sondern namentlich auch in der Zusammensetzung und dem Verhalten des Terephtalsäurechlorids, welches die beiden Chloratome extraradical gleichwerthig enthält und deshalb in Berührung mit Alkohol Terephtalsäureäther erzeugt, wogegen das ebenfalls 2 At. Chlor enthaltende sogenannte Milchsäurechlorid (das Chlorpropionsäurechlorid) und das Chlorsalylsäurechlorid, welche die beiden Chloratome nicht gleichwerthig besitzen, und nicht Di- sondern Monochloride sind, bei gleicher Behandlung Chlorpropionsäureäther und Chlorsalylsäureäther erzeugen. — Die nachstehend beschriebenen Salze sind von Hofmann dargestellt.

Terephtalsaures Kali: $2 KO . C_{16} H_4 O_6$ fällt beim Vermischen einer gesättigten Lösung von Terephtalsäure in wässriger Kalilauge mit

starkem Alkohol als krystallinisches Pulver nieder, wird beim Trocknen seideglänzend. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{16}H_4O_6$, bildet sich beim Kochen der neutralen Verbindung mit einem Ueberschuss von freier Säure; es scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten in Krystallschuppen ab.

Terephtalsaures Kali-Natron: $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} . C_{16}H_4O_6$. Man erhält dieses Salz durch Sättigen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron und nachherige Fällung der concentrirten Lösung mit Alkohol. Es ist Hofmann nicht gelungen, dieses Doppelsalz durch Krystallisation zu erhalten.

Terephtalsaurer Baryt: $2BaO . C_{16}H_4O_6$ (bei 120° C.), setzt sich beim Vermischen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und von Chlorbaryum als weisser, mehr oder weniger krystallinischer Niederschlag ab. Es ist in Wasser etwas löslich. — Das Kalksalz: $2CaO . C_{16}H_4O_6 + 6HO$, verhält sich der Barytverbindung ganz gleich. Es verliert sein Krystallwasser zwischen 120° und 130°C. Nach de la Rue und Müller können beide Salze in schuppigen Krystallen erhalten werden.

Terephtalsaures Kupferoxyd, basisches: $2CuO . C_{16}H_4O_6 + CuO . HO$, fällt beim Vermischen von neutralem terephtalsauren Salz mit schwefelsaurem Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag zu Boden.

Terephtalsaures Silberoxyd: $2AgO . C_{16}H_4O_6$, ist ein weisser, amorpher, käsiger, sich am Licht schwärzender Niederschlag; wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten.

Ueber die nachfolgenden Verbindungen haben de la Rue und Müller kurze Angaben gemacht.

Die neutralen Aether der Terephtalsäure werden leicht durch Einwirkung von Terephtalsäurechlorid auf die betreffenden Alkohole, oder auch durch Behandlung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf terephtalsaures Kali- oder Silberoxyd erhalten.

Das terephtalsaure Methyloxyd: $2C_2H_3O . C_{16}H_4O_6$, krystallisirt in schönen flachen Prismen von mehreren Zollen Länge, schmilzt über 100° C., lässt sich unzersetzt sublimiren; es ist leicht löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Das terephtalsaure Aethyloxyd bildet lange prismatische Krystalle, welche dem Harnstoff gleichen, ist leicht löslich in kaltem Alkohol.

Das terephtalsaure Amyloxyd krystallisirt in perlglänzenden Schuppen, ist leicht löslich in Alkohol, schmilzt durch die Wärme der Hand.

Das terephtalsaure Phenyloxyd ist eine weisse krystallinische Substanz, schmilzt über 100°C.

Die sauren Aetherarten bilden sich bei Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf terephtalsaures Silberoxyd immer in geringer Menge zugleich mit den neutralen Aethern. Sie sind einba-

sische Säuren, in Alkohol löslich und krystallisirbar, sonst nicht weiter untersucht.

Nitroterephtalsäure: $2\,HO \,.\, C_{16}(H_3\,NO_4)\,O_6 = 2\,HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$. Sie entsteht durch Behandlung von Terephtalsäure mit einer Mischung von starker Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure: sie krystallisirt aus gewissen Lösungsmitteln in deutlichen, schwach gelb gefärbten Prismen; ist leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser, und scheidet sich aus letzterem in blumenkohlförmigen Aggregaten ab. — Sie bildet gut krystallisirende neutrale und saure Salze; diese unterscheiden sich von den terephtalsauren Salzen durch grössere Löslichkeit in Alkohol und leichtere Schmelzbarkeit.

Durch Einwirkung reducirender Agentien verwandelt sich die Terephtalsäure in

Amidoterephtalsäure: $2\,HO\,.\,C_{16}\,(H_3\,H_2N)\,O_6 = 2\,HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$. Dieselbe krystallisirt in citrongelben dünnen Prismen, oft auch in moosähnlichen Formen, ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Sie theilt mit der Amidoessigsäure, Amidobernsteinsäure und anderen Amidosäuren die Eigenschaft, sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu verbinden. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht lösliche Salze. Diese Lösungen besitzen im hohen Grade die Eigenschaft der Fluorescenz. Auch ihre Verbindungen mit Säuren krystallisiren gut, sie werden aber durch Auflösen in einer grossen Menge Wasser zersetzt; in saurer Lösung zeigen sie keine Fluorescenz.

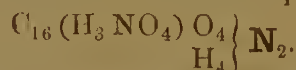
Die Aether der Amidoterephtalsäure werden durch Behandlung der betreffenden nitroterephtalsauren Aether mit Reductionsmitteln gewonnen. Das amidoterephtalsaure Methyloxyd ist eine schön krystallisirende Substanz, in warmem Alkohol löslich, aber in allen Lösungsmitteln weniger löslich, als das nitroterephtalsaure Methyloxyd. — Die Aethyloxydverbindung schiesst in grossen Krystallen an, welche dem salpetersauren Uranoxyd ähnlich sehen. Ihre Lösungen zeigen Fluorescenz im höchsten Grade. — Beide Aether der Amidoterephtalsäure verbinden sich mit Säuren zu Salzen.

Die Amidoterephtalsäure erleidet in wässriger Lösung durch salpetrige Säure eine rasche Zersetzung; unter reichlicher Entwickelung von Stickgas scheidet sich

Oxyterephtalsäure: $2\,HO.C_{16}\,H_4O_8 = 2\,HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$, als weissliche Substanz aus, welche leicht zu reinigen ist. Dieselbe bildet gut krystallisirende Salze, welche weniger löslich sind, als die entsprechenden terephtalsauren Salze. Ihre neutralen Aetherarten sind flüssig. — Mit Fünffach-Chlorphosphor erzeugt sie ein durch Wasser

und durch Alkohol leicht zersetzbares flüssiges Chlorid von nicht ermittelter Zusammensetzung.

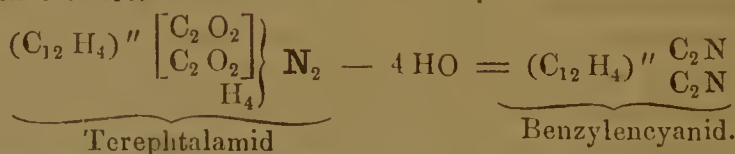
Terephtalsäurechlorid: $C_{16}H_4O_4Cl_2 = (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2$, entsteht durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Terephtalsäure bei 40 °C. Es ist eine feste, schön krystallisirende Verbindung, bei gewönlicher Temperatur geruchlos; beim Erhitzen verbreitet sie einen sehr stechenden Geruch, an den des Chlorbenzoyls erinnernd, dem sie auch in ihrem Verhalten sehr ähnlich ist. Sie bildet mit den Alkoholen Terephtalsäureäther, und mit Ammoniak Terephtalamid: $\left.\begin{matrix}(C_{16}H_4O_4)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, eine weisse amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung. Dieses Amid liefert mit rauchender (wohl farbloser) Salpetersäure in schönen Prismen krystallisirendes Nitroterephtalamid:



$$\left.\begin{matrix}C_{16}(H_3NO_4)O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2.$$

Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem Terephtalamid beim Erhitzen die Elemente von vier Atomen Wasser, und

Benzylencyanid: $C_{16}H_4N_2 = (C_{12}H_4)''Cy_2$ (Terephtalylnitril) destillirt als Flüssigkeit über, welche schon im Halse der Retorte krystallinisch erstarrt:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Terephtalamid}} - 4\,HO = \underbrace{(C_{12}H_4)''\begin{matrix}C_2N\\C_2N\end{matrix}}_{\text{Benzylencyanid.}}$$

Das Benzylencyanid ist farb- und geruchlos, in Wasser unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Prismen. Beim Kochen mit kaustischen Alkalien wird es langsam zersetzt in Ammoniak und Terephtalsäure.

In der S. 382 und 383 gegebenen übersichtlichen Zusammenstellung correspondirender Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren findet sich eine der Propionsäure und Bernsteinsäure zugehörende Säure von der Zusammensetzung: $3HO\,.\,(C_4H_3)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_3$, aufgeführt, welche bislang noch nicht dargestellt ist. Es existirt aber eine Säure, welche um vier Atome Sauerstoff reicher ist, und welche, wenn sie als eine Dioxysäure aufgefasst wird, zu dieser in dem nämlichen Verhältnisse steht, wie die Weinsäure zur Bernsteinsäure und die Glycerinsäure zur Propionsäure. Jene dreibasische Dioxysäure von der Zusammensetzung: $3HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_3$, ist die von Löwig entdeckte, aus Oxal-

äther und Natrium erzeugte Desoxalsäure. Im gleichen Sinne ist die dreibasische Citronsäure: $3\,HO \,.\, (C_6\,H_5\,O_2)''' \left[\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}\right] O_3$, als Oxyverbindung der noch unbekannten Lipyltricarbonsäure: $3HO.(C_6\,H_5)''' \left[\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}\right] O_3$, zu betrachten. Die beiden einzigen bis jetzt bekannten Tricarbonsäuren, welche kein Oxyradical, sondern ein primäres, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes dreiatomiges Radical enthalten, sind die Aconitsäure: $3\,HO \,.\, (C_6\,H_3)''' \left[\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}\right] O_3$, und die Chelidonsäure: $3\,HO \,.\, (C_8\,H)''' \left[\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}\right] O_3$, als deren Oxyverbindung die Mekonsäure: $3\,HO \,.\, (C_8\,H\,O_2)''' \left[\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}\right] O_3$, angesehen werden darf. Ausser jenen sind bis jetzt andere dreibasische Tricarbonsäuren mit Sicherheit nicht bekannt.

Alle jene Tricarbonsäuren, mit Ausnahme der Desoxalsäure, sind im Pflanzenreich gefunden, und ist es noch nicht gelungen, sie (die Desoxalsäure und Aconitsäure ausgenommen) anderweitig darzustellen.

Keine der dreibasischen Säuren ist im wasserfreien Zustande bekannt.

Desoxalsäure.

Diese durch ihre Bildungsweise überaus interessante Säure ist im Jahre 1861 von Löwig[1]) entdeckt, und aus dem Oxaläther durch Behandlung mit Natriumamalgam erhalten:

Zusammensetzung: $3HO.C_{10}H_3O_{13} = 3\,HO.(C_4H_3O_4)''' \left[\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}\right] O_3$ oder $3\,HO \,.\, C_4 \left\{\begin{matrix} H \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}\right] O_3$ (bei 100 °C.). Die Desoxalsäure krystallisirt, und bleibt beim Verdunsten der concentrirten wässrigen Lösung über Schwefelsäure als feste krystallinische Masse zurück, welche sich zerreiben lässt, und dann zu einem blendend weissen Pulver wird. Sie ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und zerfliesst an der Luft. Auch von Alkohol wird sie in grosser Menge aufgenommen. Sie reagirt stark sauer und besitzt einen intensiv und rein sauren Geschmack, ähnlich dem der Weinsäure, ohne die Zähne stumpf zu machen. Beim Erwärmen

---

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. 83, S. 133 und Bd. 84, S. 1.

auf dem Wasserbade wird die feste Säure weich; bei stärkerem Erhitzen färbt sie sich dunkel, und bläht sich dann auf unter Verbreitung eines Geruchs gleich dem, welcher beim Erhitzen von Weinsäure auftritt. Sie verkohlt schliesslich und verbrennt an der Luft mit schwach leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Zur Darstellung der Desoxalsäure dient der Desoxalsäureäther, welchen man, nach Löwig, auf folgende Weise gewinnt. Ein Pfund breiartiges Natriumamalgam, welches auf 100 Thle. Quecksilber 3 Thle. Natrium enthält, wird mit dem gleichen Volumen Oxaläther in einem nur zum vierten Theile damit gefüllten Cylinder geschüttelt, anfangs langsam, dann stärker, und so lange bis das Amalgam anfängt sich zu vertheilen. Da wo das Amalgam und der Oxaläther sich berühren, bemerkt man eine gelbliche Färbung und die Bildung eines weissen Salzes. Wenn man fühlt, dass sich die Masse anfängt zu erwärmen, muss der Cylinder jedesmal sofort in kaltes Wasser gestellt werden. Man fährt mit dem Schütteln unter öfterem Abkühlen fort, bis das Amalgam sich in kleine Kügelchen zertheilt hat und die Masse anfängt dick und zähe zu werden. Sie hat dann das Aussehen der grauen Quecksilbersalbe. Bei vorsichtiger Operation, d. h. wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 40°C. steigt, findet durchaus keine Gasentwickelung statt. Bei weniger Vorsicht kann sich die Temperatur leicht so bedeutend steigern, das die Masse ins Kochen geräth und reichlich Kohlenoxydgas ausgiebt, wobei sie zugleich eine stark gelbbraune Färbung annimmt. In diesem Falle hat man einen bedeutenden Verlust an Desoxalsäureäther.

Wenn die Reaction bis zu dem bezeichneten Punkte vorgeschritten und der Cylinder vollständig abgekühlt ist, füllt man denselben bis zu $^3/_4$ mit gewöhnlichem Aether und rührt, ohne zu verschliessen, das Ganze mit einem Glasstabe um. Die zähe Masse vertheilt sich dabei in dem Aether, während das Quecksilber auf dem Boden zusammengeht. Nach einiger Zeit schüttelt man einige Male stark um und giesst das Aufgeschwämmte in einen grösseren Cylinder.

Auf die zurückbleibende noch nicht vertheilte Masse wird noch ein- oder zweimal Aether gebracht und damit auf gleiche Weise verfahren.

Man lässt diese trübe ätherische Flüssigkeit längere Zeit zur Klärung ruhig stehen, hebt hernach die klare Schicht vom schmierigen Bodensatz ab und behandelt diesen ebenso nochmals mit Aether.

Die so gewonnene ätherische Lösung besitzt eine hellgelbe bis dunkelgelbe Farbe. Man fügt derselben zur Entfernung noch aufgelöster schmieriger Substanz kleine Mengen von Wasser hinzu, schüttelt dann jedesmal stark durch, und fährt mit dem Wasserzusatz und Schütteln so lange fort, bis sich von dieser Substanz nichts mehr absondert, und die obenauf schwimmende Aetherschicht farblos erscheint. Dieselbe wird nun abgehoben, und der Aether auf dem Wasserbade grösstentheils abdestillirt. Sollte die Aetherlösung noch gelblich gefärbt sein, so hat man sie vor der Destillation nochmals mit einer kleinen Menge Wasser so lange zu schütteln,

als dieses noch eine gelbliche Färbung davon annimmt. Diese Farbe rührt von einer in Aether gelösten Natronverbindung her, welche von dem Wasser aufgenommen wird.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Flüssigkeit wird an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit scheidet sich der Desoxalsäureäther in wasserhellen, stark glänzenden, sehr schönen grossen Krystallen aus, die sich durch weiteres Verdunsten noch vermehren. Die syrupartige Mutterlauge, welche schliesslich keine Krystalle mehr absetzt, enthält neben Oxaläther Desoxaläther in einer andern flüssigen Modification, welche in Wasser weniger löslich ist, woraus man durch Behandlung mit Kalilauge dieselbe Desoxalsäure bekommt, wie aus dem krystallisirten Aether. Die Eigenschaften beider Aether finden sich weiter unten beschrieben.

Zur Darstellung der freien Säure aus dem Desoxalsäureäther erwärmt man letzteren mit mässig concentrirter Kalilauge, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung und unter Freiwerden von Alkohol darauf einwirkt, bis der Alkohol ausgetrieben ist, übersättigt die alkalische Lösung schwach mit verdünnter Salpetersäure, verdünnt stark mit Wasser, erhitzt zum Kochen, und fügt eine warme Lösung einer äquivalenten Menge von salpetersaurem Bleioxyd hinzu. Man hält die Flüssigkeit mit dem Niederschlag noch einige Zeit im Kochen, wodurch derselbe dicht wird und leichter mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. Dieses gut ausgewaschene Bleisalz wird in Wasser suspendirt, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, die abfiltrirte Säurelösung darauf durch Eindampfen im Wasserbade so weit concentrirt, dass sie nach dem Erkalten eine dickliche Consistenz hat, und schliesslich unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt, wo sie zu einer festen krystallinischen Masse von bereits beschriebenen Eigenschaften eintrocknet.

Die Entstehungsweise der Desoxalsäure aus Oxalsäure, resp. die des Desoxalsäureäthers aus Oxaläther, findet sich weiter unten S. 622 ff. erörtert.

Desoxalsaure Salze. Die neutralen Salze sind mit Ausnahme der Salze mit alkalischer Basis, ferner der Magnesia, des Eisenoxyd-, Kobalt- und Nickelsalzes, meist unlöslich in Wasser, und aus der Lösung des Kalisalzes leicht durch doppelte Zersetzung zu erhalten. Zweifach saure Salze sind noch nicht dargestellt.

Desoxalsaures Kali, neutrales: $3\,KO\,.\,C_{10}H_3O_{13}$. Man erhält es am besten durch Sättigen der wässrigen Säure mit reinem kohlensauren Kali. Es bleibt nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade als gummiartige Masse zurück, welche nach längerm Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Bei 100° C. trocknet es zu einer weissen porösen Masse ein.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,KO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{10}H_3O_{13}$, scheidet sich bei Behand-

lung des Desoxalsäureäthers mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol als eine zähe Masse aus, welche nach wiederholtem Abwaschen mit absolutem Alkohol und Erhitzen im Wasserbade, bis aller Alkohol verdampft ist, fein gerieben ein blendend weisses, an der Luft feucht werdendes Pulver bildet. Löwig hat hiervon bloss eine Kalibestimmung gemacht, welche gut auf obige Formel passt, und deshalb diese Substanz als saures desoxalsaures Kali angesprochen. Es ist indessen einigermaassen unwahrscheinlich, dass bei jener Darstellung, wo voraussichtlich die alkoholische Kalilauge im Ueberschuss vorhanden war, ein saures Salz entsteht. Es liegt vielmehr näher zu vermuthen, dass unter diesen Verhältnissen sich ätherdesoxalsaures Kali: $\left.\begin{matrix} 2\,KO \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} . C_{10}H_3O_{13}$, erzeuge. Dasselbe enthält freilich statt 35,3 Procent Kali, welche gefunden sind, nur 32 Procent. Indessen kann jener Mehrbetrag leicht von beigemengtem neutralen Kalisalze mit 45,9 Procent Kali herrühren.

Die weiter unten als saures desoxalsaures Silberoxyd beschriebene Verbindung, welche durch Fällen jenes angeblich sauren Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird, würde dann auch ein Gemenge von ätherdesoxalsaurem Silber mit neutralem desoxalsauren Silbersalz sein.

Was jene Interpretation noch besonders unterstützt, ist die von Löwig später gemachte Beobachtung, dass nach dem Uebersättigen von neutralem desoxalsauren Kali mit Essigsäure bei einigem Stehen das eigentliche saure Kalisalz von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} 2\,KO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_3O_{13}$ $+ HO$ (so weit die Kalibestimmung allein darüber entscheiden kann), in blendend weissen, harten Krystallkrusten sich abscheidet. Dasselbe ist durch Umkrystallisiren leicht vollkommen rein zu erhalten, und schiesst aus sehr verdünnter Lösung bei freiwilliger Verdunstung in ziemlich grossen Krystallen an. Es schmeckt schwach sauer, bedarf 19,4 Thle. Wasser von 16° C. zur Lösung, verliert bei 100° C. nicht an Gewicht und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden.

Aus mässig concentrirter warmer Lösung fällt auf Zusatz von überschüssigem salpetersauren Silberoxyd das neutrale Silbersalz, und von salpetersaurem Bleioxyd das neutrale Bleisalz nieder.

Das desoxalsaure Natron wird wie das Kalisalz dargestellt. Es ist sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar; zersetzt sich schon bei 130° C.

Desoxalsaurer Baryt: $3\,BaO . C_{10}H_3O_{13}$ (bei 100° C.), fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit Chlorbaryum in der Wärme als weisser Niederschlag zu Boden. Es entsteht auch durch Kochen der wässrigen Lösung des Desoxalsäureäthers mit klarer Lösung von Aetzbaryt. Bei Anwendung von zu wenig Barytwasser entsteht ein lösliches saures Salz; auf Zusatz von mehr Barytwasser erzeugt sich ein blendend weisser Niederschlag von unlöslichem neutralen Salze. Das Salz wird

durch Auswaschen mit etwas Essigsäure enthaltendem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser gereinigt. Es ist in verdünnter Essigsäure unlöslich.

Desoxalsaurer Kalk: $3\,CaO \,.\, C_{10}H_3\,O_{13} + 2\,HO$ (bei 100° C.), fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit Chlorcalcium in der Wärme nieder; ist nach dem Trocknen ein blendend weisses lockeres Pulver.

Desoxalsaures Bleioxyd: $3\,PbO \,.\, C_{10}\,H_3\,O_{13} + HO$ (bei 100°C.). Man fügt zu der warmen Lösung des Kalisalzes unter beständigem Umrühren eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und lässt den Niederschlag mit der Flüssigkeit noch längere Zeit im Wasserbade stehen, wobei er dichter wird. Mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet, stellt es ein blendend weisses Pulver dar. Es verliert bei längerem Erhitzen auf 110° C. das eine Atom Wasser.

Wird die wässrige Lösung des Desoxalsäureäthers längere Zeit mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd erwärmt, so wird Essigsäure frei, und nach einigen Minuten entsteht ein starker voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° C. eine solche Zusammensetzung hat, dass man ihn als eine basische Verbindung von 2 At. desoxalsaurem Bleioxyd mit 1 Atom Bleioxyd betrachten kann: $2\,(3\,PbO \,.\, C_{10}\,H_3\,O_{13}) + PbO$. Die aus dieser Formel berechnete procentische Zusammensetzung stimmt sehr gut mit der von Löwig gefundenen überein, nur im Bleioxydgehalt ist eine kleine Differenz von 0,6 Procent, welche mehr gefunden sind, als die Formel verlangt. Auf Grund dieser Differenz betrachtet Löwig das Salz nach der etwas besser passenden Formel $3\,PbO \,.\, C_{10}\,H_3\,O_{13} + 4\,PbO \,.\, C_{10}\,H_2\,O_{12}$ zusammengesetzt. Es verdient beachtet zu werden, dass eine Verbindung von 1 At. neutralem desoxalsauren Bleioxyd mit 1 At. basischem essigsauren Bleioxyd: $3\,PbO \,.\, C_{10}\,H_3\,O_{13} + PbO \,.\, C_4\,H_3\,O_3 + PbO$, fast genau dieselbe procentische Zusammensetzung hat, welche Löwig's Analysen ergeben haben. Immerhin ist es auffallend, dass ein basisches Salz sich aus einer freie Essigsäure enthaltenden wässrigen Lösung abscheiden soll.

Desoxalsaures Silberoxyd: $3\,AgO \,.\, C_{10}\,H_3\,O_{13}$. Man fällt das Kalisalz in der Kälte und unter möglichstem Abschluss von Licht mit salpetersaurem Silberoxyd, bringt den Niederschlag rasch aufs Filter und trocknet ihn nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fliesspapier im Dunkeln bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur. Es ist im Wasser nicht ganz unlöslich, wird von verdünnter Salpetersäure, auch von überschüssiger Desoxalsäure leicht gelöst. Lässt man die Lösung des Salzes in Desoxalsäure einige Zeit stehen, so setzt sich daraus ein schöner Silberspiegel ab. Das lockere Pulver verpufft beim Erhitzen, in zusammenhängenden Stücken brennt es ruhig ab.

Einfach saures desoxalsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}2\,AgO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{10}\,H_3\,O_{13}$. Nach dieser Formel betrachtet Löwig die aus dem S. 618 besprochenen amorphen sauren Kalisalz durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd

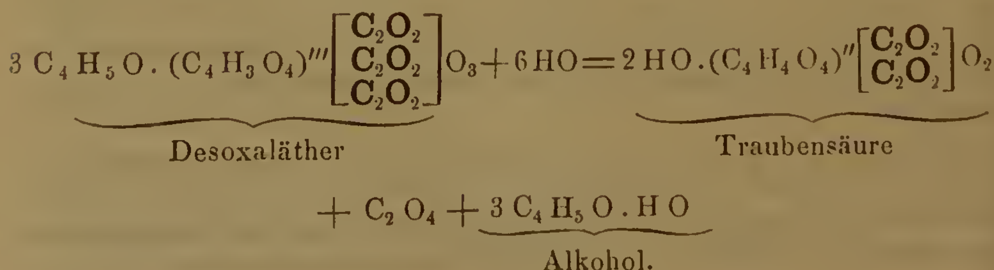
entstehende Verbindung, welche vielleicht ein Gemenge ist von äther-desoxalsaurem Silberoxyd mit neutralem desoxalsauren Silber. Dieser Niederschlag ist in Wasser einigermaassen löslich; die Lösung setzt bald metallisches Silber ab.

Desoxalsaures Aethyloxyd: $3\,C_4\,H_5\,O \cdot C_{10}\,H_3\,O_{13}$. Die Darstellung dieses Aethers ist schon S. 616 beschrieben; daselbst wurde auch bereits erwähnt, dass derselbe in zwei Modificationen existirt, nämlich in einer festen und einer flüssigen, nicht krystallisirenden Modification.

Der feste Desoxalsäureäther krystallisirt am schönsten aus der warmen wässrigen nicht ganz gesättigten Lösung beim langsamen Erkalten. Die Krystalle haben oft die Länge von einem halben Zoll, und sind nach allen Richtungen hin vollständig ausgebildet. Sie gleichen den Krystallen des chlorsauren Natrons, sind aber, wie es scheint, nicht regulär. Sie besitzen einen ausgezeichneten Glanz, sind luftbeständig, geruchlos, von starkem rein bittern Geschmack, ähnlich dem des Salicins, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ein Theil Desoxaläther erfordert 10 Thle. Wasser von 16° C. zur Lösung. Diese Lösung wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Es schmilzt bei 85° C. und erstarrt wieder bei 80° C. Wird die geschmolzene Verbindung einige Zeit der Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so erhält man eine dicke ölige Flüssigkeit, welche erst nach längerer Zeit wieder fest wird; nachdem man sie längere Zeit auf 140° bis 150° C. erhitzt hat, bleibt die geschmolzene, farblose, syrupartige, äusserst bitter schmeckende Substanz flüssig. Dabei findet keine Gewichtsabnahme statt.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer weiten Glasröhre sublimirt der Aether unverändert. Auf einem Platinblech erhitzt, verdampft er vollständig. Beim Erhitzen in einer Retorte kommt er ins Sieden, und fast aller Desoxaläther geht mit Hinterlassung von einer Spur eines kohligen Rückstandes als öliges, bitter schmeckendes Destillat (muthmaasslich die ölige Modification) in die Vorlage über.

Die warme concentrirte wässrige Lösung bleibt nach längerem Erhitzen auf 100° C. in zugeschmolzenem Rohr unverändert, und setzt beim Erkalten wieder Krystalle von Desoxalsäureäther ab. Wird aber die verdünnte mit wenig Schwefelsäure vermischte wässrige Lösung auf gleiche Weise längere Zeit auf 100° C. erhitzt, so ist der Desoxaläther in Traubensäure, Kohlensäure und Alkohol zersetzt:



$$\underbrace{3\,C_4H_5O \cdot (C_4H_3O_4)''' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_3}_{\text{Desoxaläther}} + 6\,HO = \underbrace{2\,HO \cdot (C_4H_4O_4)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Traubensäure}}$$

$$+ \; C_2O_4 + \underbrace{3\,C_4H_5O \cdot HO}_{\text{Alkohol.}}$$

Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Desoxaläther ein, bei 90° C. entweichen unter Bräunung Gasblasen, und bei noch höherer Temperatur erfolgt reichliche Entwickelung von Kohlenoxyd. Zugleich bildet sich schweflige Säure und die Masse schwärzt sich.

Die wässrige Lösung des Desoxalsäureäthers giebt mit keinem in Wasser löslichen Metallsalze einen Niederschlag. — Barytwasser wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber beim Erwärmen erfolgt rasch Zersetzung unter Ausscheidung von neutralem desoxalsauren Baryt. — Wird die Lösung des Desoxalsäureäthers mit kohlensaurem Kali gekocht, so entweicht Kohlensäure und desoxalsaures Kali wird gebildet. Concentrirte Kalilauge bewirkt sofort eine heftige Reaction und starke Wärmeentwickelung, wobei Alkohol in reichlicher Menge frei wird.

Die wässrige Lösung des Desoxaläthers wirkt auf weinsaures Kupferoxyd-Kali eben so reducirend, wie Traubenzucker. Die blaue Lösung scheidet schon in der Kälte rothes Kupferoxydul aus. Die freie Desoxalsäure bewirkt diese Reduction wie die Weinsäure erst nach langem Kochen.

Unkrystallinische Modification des Desoxaläthers. Es ist vorhin erwähnt, dass der Desoxaläther bei längerem Erhitzen auf 140° C. seine Eigenschaft zu krystallisiren verliert und, ähnlich wie der Rohrzucker beim Erhitzen, sich in eine flüssige, nicht wieder fest werdende Substanz von gleicher Zusammensetzung verwandelt. Diese liquide Modification entsteht zugleich mit dem krystallisirten Desoxaläther bei seiner Bildung aus Oxaläther und Natriumamalgam, und ist die Menge desselben vielleicht desto grösser, je weniger gut und häufig jene Mischung während der Reaction abgekühlt wurde. Sie ist in der syrupdicken, gelb gefärbten Mutterlauge vorhanden, aus welcher nach längerem Stehen der feste Desoxaläther grösstentheils auskrystallisirte. Es ist schwer, sie von dem noch beigemengten unveränderten Oxaläther und besonders von dem krystallisirten Desoxaläther völlig zu trennen.

Man lässt zu diesem Zwecke, nach Löwig, das Gemenge mehrere Tage, oder so lange, bis keine Abnahme mehr beobachtet wird, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade stehen, schüttelt den Rückstand ein bis zwei Male mit dem gleichen Volumen warmen Wassers, welches besonders leicht den krystallisirbaren Desoxaläther aufnimmt, und die ölige Modification weit weniger löst, giesst die wässrige Lösung ab, und löst den zurückgebliebenen Theil in einer grossen Menge heissem Wasser. Aus dieser wieder erkalteten Lösung nimmt Aether beim Schütteln den öligen Desoxaläther auf. Die Aetherschicht wird abgenommen, der Aether abdestillirt und der Rückstand noch ein oder zwei Male auf gleiche Weise behandelt. Man lässt zuletzt den öligen Rückstand so lange auf dem Wasserbade stehen, bis er nicht mehr an Gewicht verliert.

So gereinigt ist diese unkrystallisirbare Modification des Desoxaläthers eine schwach gelblich gefärbte, ölige, geruchlose Flüssigkeit von

penetrant bitterem Geschmack. Sie fühlt sich fettig an, und bewirkt auf Papier einen Fettflecken, welcher durch Erwärmen nicht verschwindet. Sie ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser viel weniger leicht löslich, und wird von letzterem in der Kälte nur in geringer Menge aufgenommen. Heisses Wasser löst sie dagegen ziemlich reichlich. — Beim Erwärmen wird sie dünnflüssig, verdampft beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand, entzündet sich dabei und verbrennt mit bläulicher Flamme. Wird sie in einer Retorte erhitzt, so kommt sie zwar ins Sieden, und die Temperatur steigt rasch über 200° C., aber nur äusserst wenig geht in die Vorlage über. Sie bräunt sich stark und verwandelt sich zuletzt in eine schwarze Masse.

In ihrem sonstigen Verhalten z. B. gegen Kalilauge stimmt sie mit der festen Verbindung ganz überein. Die daraus erhaltenen desoxalsauren Salze sind mit den oben beschriebenen durchaus identisch.

Noch verdient die von Löwig mitgetheilte Beobachtung Erwähnung, dass durch Behandlung von desoxalsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl nicht der krystallisirte Desoxaläther resultirt, sondern eine dickflüssige, nicht krystallisirbare Aetherart, von welcher nicht angegeben ist, ob sie mit der öligen Modification des Desoxaläthers identisch ist.

Bemerkungen über die Beziehungen der Oxalsäure zur Desoxalsäure und den Pflanzensäuren.

„Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass die am häufigsten vorkommende Säure, die Oxalsäure, das erste im Pflanzenleib entstehende Product aus der Kohlensäure ist, und es lässt sich denken, dass aus der Oxalsäure, als zweites und drittes Product, die Weinsäure und Aepfelsäure gebildet werden.“ Dieser kürzlich von Liebig[1]) ausgesprochenen Ansicht ist, wenigstens in Betreff des zweiten Theiles derselben, die experimentelle Bestätigung durch Löwig's Entdeckung der den Pflanzensäuren so nahe stehenden Desoxalsäure fast auf dem Fusse gefolgt. Es ist hier die Oxalsäure, wovon mehrere Atome unter dem Einfluss eines stark reducirenden Agens sich zusammenlegen, um durch Ausgabe von Sauerstoff und durch Aufnahme von Wasserstoff eine Säure von nicht minder complicirter Zusammensetzung als die Citronensäure zu bilden, welche durch weitere Zersetzung unter Verlust von Kohlensäure in Traubensäure übergeht.

Dieser Bildungsprocess ist etwas complicirt, und hat bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden, denn es ist schwer zu verstehen, woher die drei Wasserstoffatome in dem Radical ($C_4 H_3 O_4$) der Desoxalsäure kommen. Dass, wie Löwig sich vorstellt, bei der Behandlung des Oxaläthers mit Natriumamalgam eine Summe von Oxalsäureatomen zu der Atomgruppe $C_{10} O_{10}$ reducirt werde, welche mit 5 At. Aethyl-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 113, S. 13.

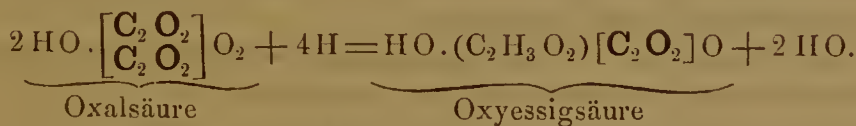
oxyd eine intermediäre Verbindung, $5C_4H_5O \cdot C_{10}O_{10}$, erzeuge, woraus hernach durch Assimilirung von Wasser Alkohol und Desoxalsäureäther hervorgehen:

$$5C_4H_5O \cdot C_{10}O_{10} + 5HO = 2(C_4H_5O \cdot HO) + 3C_4H_5O \cdot C_{10}H_3O_{13},$$

oder dass zuerst eine Verbindung von $C_{10}O_{10}$ mit 3 At. Aethyloxydnatron entstehe, welche in Berührung mit Wasser in Desoxaläther und in Natron sich verwandele: $3(NaO \cdot C_4H_5O) + C_{10}O_{10} = 3C_4H_5O \cdot C_{10}H_3O_{13} + 3NaO$, ist wenig wahrscheinlich; auch fehlt es dieser Annahme an Analogien.

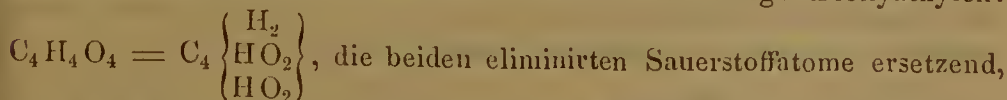
Von grösster Wichtigkeit für die Frage, wie aus der Oxalsäure wasserstoffreichere und sauerstoffärmere Verbindungen hervorgehen, sind die ganz kürzlich von Schulze veröffentlichten Versuche[1]) über die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Oxalsäure. Schulze hat nämlich gefunden, dass bei der Behandlung von Zink mit wässriger Oxalsäure, besonders unter Mitwirkung von verdünnter Schwefelsäure, der nascirende Wasserstoff die Oxalsäure in eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $HO \cdot C_4H_3O_5$ verwandelt, welche von ihm Oxonsäure genannt, hernach aber mit der Oxyessigsäure (Glycolsäure) für identisch erkannt ist.

Die Umwandlung der Oxalsäure in die Oxyessigsäure ist leicht so zu erklären, dass, während das eine der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Oxalsäure: $2HO \cdot \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$, sich mit Wasserstoff zu Wasser vereinigt, das eine der beiden Radicale C_2O_2 gleichzeitig geradezu drei Atome Wasserstoff aufnimmt, und damit Oxymethyl: $C_2H_3O_2$ oder $C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}$ bildet, welches, das eliminirte Sauerstoffatom ergänzend, mit $[C_2O_2]$ in Verbindung bleibt:



$$\underbrace{2HO \cdot \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Oxalsäure}} + 4H = \underbrace{HO \cdot (C_2H_3O_2)[C_2O_2]O}_{\text{Oxyessigsäure}} + 2HO.$$

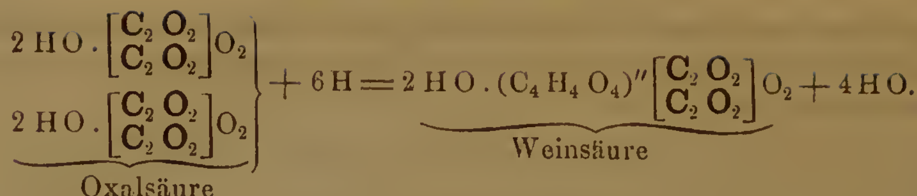
In gleicher Weise kann die Umwandlung der Oxalsäure in Weinsäure direct so geschehen, dass in zwei Atomen Oxalsäure durch den nascirenden Wasserstoff die Hälfte der extraradicalen Sauerstoffatome eliminirt wird, und dass gleichzeitig zwei Atome C_2O_2 je zwei Atome Wasserstoff assimiliren. Das resultirende zweiatomige Dioxyäthylen:



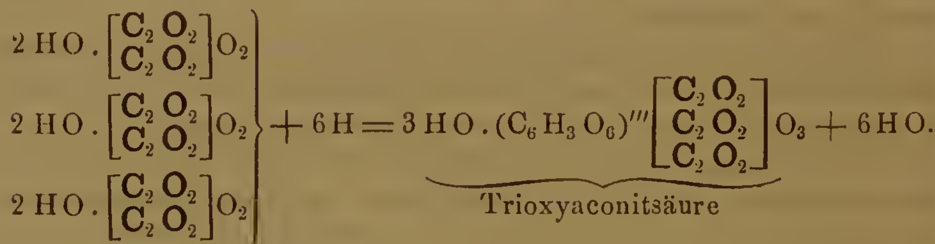
$C_4H_4O_4 = C_4\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}$, die beiden eliminirten Sauerstoffatome ersetzend, giebt dann mit den übrigen unverändert gebliebenen Bestandtheilen der zwei Atome Oxalsäure, Weinsäure:

---

[1]) Chem. Centralbl. 1862, S. 609 und 753.



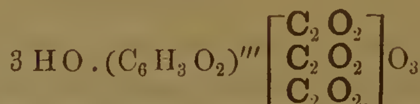
Ebenso kann aus drei Atomen Oxalsäure und sechs Atomen Wasserstoff eine Säure resultiren von der Zusammensetzung der noch unbekannten Trioxyaconitsäure:



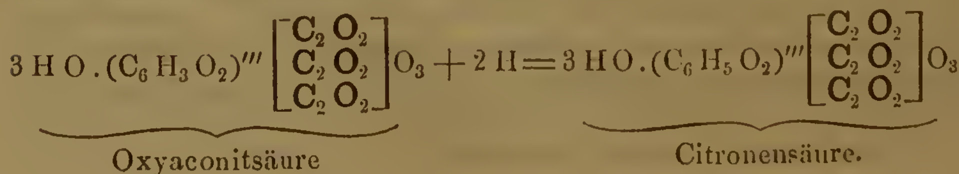
In allen diesen Fällen erstreckt sich die eigentlich reducirende Wirkung des Wasserstoffs nur auf einen Theil der extraradicalen Sauerstoffatome der Oxalsäure, nicht aber auf die intraradicalen Sauerstoffatome, welche, wie man sieht, in jenen Oxysäuren in derselben Anzahl vorhanden sind, wie in den primären Oxalsäureatomen.

Zieht man ferner die Erfahrung in Betracht, dass die Oxyradicale solcher Oxysäuren unter reducirenden Einflüssen ihre Sauerstoffatome theilweise oder ganz abgeben, wie leicht z. B. die Weinsäure auf diese Weise zu Aepfelsäure und Bernsteinsäure reducirt wird, so darf man erwarten, dass da, wo der nascirende Wasserstoff die Oxalsäure in Oxyessigsäure, Weinsäure, Oxyaconitsäure u. s. w. verwandelt, diese unter günstigen Verhältnissen gleich weiter in die zugehörenden Säuren mit sauerstoffärmerem oder gar sauerstofffreiem Radical übergehen, so die Trioxyaconitsäure in die Aconitsäure.

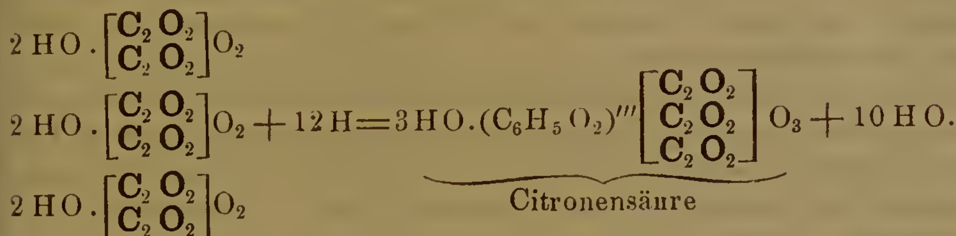
Durch Wegnahme von nur vier Atomen Sauerstoff aus dem Radical der Trioxyaconitsäure würde die dreibasische Säure



resultiren, welche zur Citronensäure in ähnlichem Verhältnisse steht, wie die Fumarsäure zur Bernsteinsäure, und von der zu erwarten ist, dass sie eben so wie die Fumarsäure direct noch 2 At. Wasserstoff mehr aufnimmt, wodurch dann die Citronensäure entstehen würde:



Stellt man sich vor, dass alle diese Processe gleichzeitig nebeneinander erfolgen, so ist die Bildung der Citronensäure aus drei Atomen Oxalsäure nach folgender Gleichung leicht zu verstehen:



$$\left.\begin{array}{l} 2\,HO.\left[\begin{array}{c}C_2O_2\\C_2O_2\end{array}\right]O_2 \\ 2\,HO.\left[\begin{array}{c}C_2O_2\\C_2O_2\end{array}\right]O_2 \\ 2\,HO.\left[\begin{array}{c}C_2O_2\\C_2O_2\end{array}\right]O_2 \end{array}\right. + 12\,H = \underbrace{3\,HO.(C_6H_5O_2)'''\left[\begin{array}{c}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{array}\right]O_3}_{\text{Citronensäure}} + 10\,HO.$$

Alle jene von der Oxalsäure abstammende Säuren gehören nicht mehr dem Typus Oxalsäure an, sondern sind Carbonsäuren.

Dass der nascirende Wasserstoff die Oxalsäure, wie oben angenommen ist, direct eben so leicht auch in Säuren von höherem Atomgewicht und complicirterer Zusammensetzung zu verwandeln vermag, wie derselbe, nach Schulze's Beobachtung, daraus die einfachere Oxyessigsäure erzeugt, hat schon vor ihm Löwig gezeigt.

Löwig[1]) hat nämlich gefunden, dass, wenn Natriumamalgam auf Oxaläther bei Gegenwart von absolutem oder wässrigem Alkohol einwirkt, verschiedene nicht flüchtige Säuren daraus hervorgehen, welche sämmtlich zu der Gruppe der Pflanzensäuren gehören. Eine derselben, von ihm Glycoläpfelsäure genannt, ist bereits S. 543 als Dioxybrenzweinsäure besprochen.

Wenn man annehmen dürfte, dass der von Löwig zur Darstellung des Desoxalsäureäthers benutzte Oxaläther nicht ganz frei von Wasser oder Alkohol gewesen sei, vielleicht auch, dass das Natriumamalgam Feuchtigkeit aufgenommen habe, so würde die Bildung des Desoxaläthers durch nascirenden Wasserstoff eben so leicht zu erklären sein, wie die Entstehung der Oxyessigsäure und Dioxybrenzweinsäure.

Citronensäure.

Sie ist 1784 von Scheele entdeckt, und ausser in den Citronen noch in vielen anderen Früchten und Pflanzentheilen nachgewiesen.

Zusammensetzung: $3\,HO.C_{12}H_5O_{11} = 3\,HO.C_6\left\{\begin{array}{c}H_4\\HO_2\end{array}\right\}\left[\begin{array}{c}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{array}\right]O_3.$

Die Citronensäure[2]) krystallisirt bei langsamer Verdunstung ihrer

---

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft am 5. März 1862.

[2]) Berzelius, Annalen der Chemie Bd. 5, S. 129; Bd. 30, S. 86; Bd. 31. S. 22. — Liebig, daselbst Bd. 5, S. 134; Bd. 26, S. 118 u. 151; Bd. 31, S. 37. — Thaulow, daselbst Bd. 27, S. 334. — Dumas u. Piria, daselbst Bd. 44, S. 73. — Pebal, daselbst Bd. 82, S. 78 u. Bd. 98, S. 67. — Marchand, daselbst Bd. 38, S. 346. — Robiquet, daselbst Bd. 24, S. 138; Bd. 30, S. 229. — Dumas, daselbst Bd. 30, S. 91. — Crasso, daselbst Bd. 34, S. 53.

wässrigen Lösung mit 2 At. Krystallwasser in farblosen rhombischen Säulen, von angenehmen stark saurem Geschmack, mit 1,617 specif. Gewicht. Sie kommt zumeist in dieser Form in den Handel vor. Die Krystalle verwittern schon zwischen 30⁰ bis 50⁰ C. und geben bei 100⁰ C. beide Krystallwasseratome ab. Die siedend heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten Citronensäurekrystalle wahrscheinlich ohne Krystallwasser (Gmelin) ab. Nach Marchand sollen diese Krystalle 1 At. Krystallwasser enthalten, doch sollen sie, wenn sie dieses Wasseratom verlieren, ihre Durchsichtigkeit beibehalten. Gmelin vermuthet deshalb, dass dieses Wasser nur mechanisch eingeschlossen gewesen sei.

Die Citronensäure löst sich leicht in Wasser, nämlich in 0,75 Thln. kaltem und 0,5 Thln. warmem Wasser zu einer syrupartigen Flüssigkeit, ebenfalls, jedoch etwas weniger leicht, in Alkohol und sehr wenig in Aether.

Die Citronensäure ist eine der allerverbreitetsten Pflanzensäuren und findet sich theils frei, theils an Basen gebunden in den verschiedensten Pflanzen, und nicht bloss in den Früchten, sondern auch im Kraut, den Splint, den Zwiebeln und Wurzeln. Ein ausführliches Verzeichniss der Pflanzen und Pflanzentheile, worin Citronensäure angetroffen ist, enthält Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. 5, S. 827 und das Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl. Art. Citronensäure.

In grösster Menge kommt sie in den Citronen vor, und wird ausschliesslich aus diesen gewonnen. Nächst ihnen sind besonders die Johannis- und Stachelbeeren kurz vor der Reife reich an Citronensäure. Man benutzt zu ihrer Darstellung meist die gefaulten und beschädigten Citronen, und lässt gewöhnlich den ausgepressten sauren Saft stehen, bis er anfängt zu gähren, wobei sich die schleimigen Gemengtheile absetzen, und die Flüssigkeit sich so weit klärt, dass sie abfiltrirt werden kann. Man erhitzt dieselbe dann bis nahe zum Sieden, und versetzt sie so lange mit fein geschlämmter Kreide, bis ein neuer Zusatz davon kein Aufbrausen mehr hervorbringt. Gewöhnlich genügt 1 Thl. Kreide auf 16 Thle. Saft. Die Flüssigkeit reagirt dann immer noch sauer durch ein gelöstes saures Salz, und man fügt deshalb nachher noch so viel Kalkmilch hinzu, bis sie neutral ist.

Der ausgeschiedene, fast ganz unlösliche citronensaure Kalk wird auf einem Seihetuch mit siedendem Wasser abgewaschen, bis das Durchgehende nur noch unbedeutend gefärbt ist, und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Man berechnet dabei die dazu nöthige Menge Schwefelsäure am besten aus der Menge der verbrauchten Kreide, und nimmt davon gewöhnlich beinahe gleiche Theile. Die Schwefelsäure ist mit etwa der sechsfachen Menge Wasser zu verdünnen, und die verdünnte Säure nicht eher dem citronensauren Kalk hinzuzufügen, bis sie erkaltet ist, weil sonst der sich bildende schwefelsaure Kalk leicht unzersetztes Kalksalz einhüllt. Diese Zersetzung muss daher auch unter stetigem Umrühren und zuletzt unter gelindem Erwärmen geschehen. Es ist hierbei

von Wichtigkeit, dass die Schwefelsäure in kleinem Ueberschuss vorhanden sei, weil die Gegenwart von unzerlegtem sauren citronensauren Kalk beim nachherigen Abdampfen die Krystallisation hindert.

Die Citronensäurelösung wird von dem Gyps abfiltrirt, derselbe hernach mit kaltem Wasser ausgewaschen und das gesammte Filtrat erst über freiem Feuer, und wenn die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 1,13 bekommen hat, im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft. Sobald sich auf der Oberfläche ein Salzhäutchen zeigt, muss man aufhören, noch weiter zu erhitzen, weil sonst die beigemengte freie Schwefelsäure eine Zersetzung und Schwärzung bewirken würde. Die Krystallisation ist dann nach einigen Tagen beendet. Die erhaltenen Krystalle sind gelb, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren zu reinigen. Will man die in der ersten, meist schwarzen Mutterlauge noch enthaltene Citronensäure gewinnen, so muss man sie mit Wasser verdünnen, und wie den rohen Citronensaft behandeln. — Aus 100 Thln. guter Citronen gewinnt man so durchschnittlich 5,5 Theile krystallisirter Citronensäure.

Kuhlmann empfiehlt, den Citronensaft statt mit Kreide mit kohlensaurem Baryt oder Schwefelbaryum zu sättigen, und den citronensauren Baryt mit der zur Zersetzung gerade nöthigen Menge Schwefelsäure zu zerlegen. Bei dieser Behandlung ist wegen der Abwesenheit der freien Schwefelsäure während des Abdampfens keine Verkohlung zu befürchten.

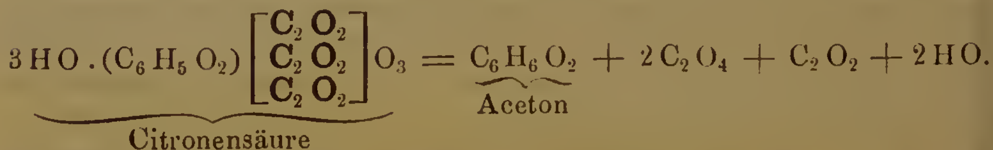
Die Citronensäure findet eine mannigfache Anwendung. Wegen ihres angenehmen sauren Geschmacks wird der Citronensaft in den Haushaltungen zum Ansäuren von Speisen benutzt. Sie dient ferner zur Bereitung von Limonade und Brausewasser, zu vielen medicinischen Zwecken, und wird ganz besonders in der Färberei und Druckerei verwandt.

Von der Weinsäure, welche der Citronensäure ähnlich ist und womit diese auch wohl verfälscht wird, unterscheidet sie sich dadurch, dass ihre kalte Lösung durch Kalkwasser nicht getrübt wird. Auch die neutrale Lösung eines citronensauren Alkalis wird durch Chlorcalcium in der Kälte nicht gefällt, sondern erst beim Erhitzen. Kalilauge, in geringerer Menge zu Citronensäurelösung gesetzt, als zur Neutralisirung erforderlich ist, erzeugt keine Fällung von saurem citronensauren Salz. — An der Luft erhitzt, verbrennt sie, ohne wie die Weinsäure den Geruch nach verbranntem Zucker zu verbreiten. Durch diese Reactionen ist die Citronensäure nicht nur leicht von der Weinsäure zu unterscheiden, sondern es lässt sich auch ein kleiner Gehalt derselben an Weinsäure ziemlich sicher nachweisen.

Verwandlungen der Citronensäure. Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt die Citronensäure zuerst in ihrem Krystallwasser, und kommt hernach ins Sieden, wobei Wasser abdestillirt, ohne weiter eine erhebliche Zersetzung zu erleiden, wenn die Temperatur 150° bis 160° C. nicht überschreitet. Bei steigender Temperatur entweicht Kohlensäure und Kohlenoxyd, und der Retortenhals füllt sich mit weissen

Dämpfen, hauptsächlich von Aceton. Später erscheinen im Retortenhals ölige Streifen, und dann ist der grösste Theil der Citronensäure in Aconitsäure umgewandelt. Diese zerlegt sich bei etwa 200°C. weiter in Kohlensäure und Itaconsäure, welche mit Citraconsäureanhydrid überdestillirt. Es bleibt ein dicker schwarzer Rückstand, woraus bei fortgesetztem Erhitzen ein dunkles noch Citraconsäureanhydrid enthaltendes Oel abdestillirt; als Rückstand hat man zuletzt eine leichte lockere Kohle.

Jene Zersetzung der Citronensäure in Aconitsäure und Wasser ist vollkommen unabhängig mit der sie begleitenden oder wenigstens kurz vorhergehenden Zerlegung in Aceton, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Dieser letztere Process wird durch folgende Gleichung leicht erklärt:



$$\underbrace{3HO.(C_6H_5O_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_3}_{\text{Citronensäure}} = \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2C_2O_4 + C_2O_2 + 2HO.$$

Das in der Citronensäure vorhandene dreiatomige Radical $C_6H_5O_2$ bedarf, wie man sieht, nur eines Atoms Wasserstoff, um in Aceton überzugehen.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure verwandelt.

Chlorgas wirkt auf Citronensäure in concentrirter wässriger Lösung auch im Sonnenlichte nur langsam ein. Trägt man davon in eine grosse mit Chlorgas gefüllte Flasche so viel ein, dass eben der Boden derselben bedeckt ist, und setzt die Flasche dem starken directen Sonnenlichte aus, so scheidet sich nach und nach ein ölartiger Körper aus, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure (Plantamour [1]).

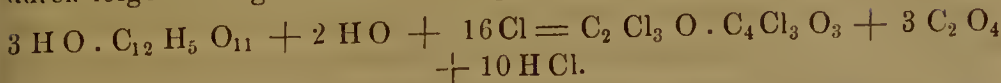
Dieses Oel, durch Rectification gereinigt, hat folgende Eigenschaften. Es ist farblos, schmeckt süsslich und brennend, riecht stark, ohne die Augen anzugreifen, hat bei 10°C. ein specif. Gewicht = 1,75, bleibt bei 0°C. flüssig, hat 9,615 Dampfdichte, siedet bei 204°C., röthet feuchtes Lackmuspapier erst nach einiger Zeit (Plantamour, Cloëz [2]).

Seine Zusammensetzung hat verschiedene Interpretationen erfahren. Plantamour betrachtete es nach der Formel $C_8Cl_8O_3$ zusammengesetzt, Laurent gab dafür die Formel $C_{10}Cl_{10}O_4$: Städeler [3]) hielt es für sechsfach gechlortes Aceton, $C_6Cl_6O_2 = \left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\C_2Cl_3\end{matrix}\right\} C_2O_2$. Ganz kürzlich hat Cloëz [4]) gefunden, dass dieser Körper mit dem Bd. I, S. 640 beschriebenen Endproduct der Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloxyd identisch ist, dessen Zusammensetzung die Formel: $C_2Cl_3O.C_4Cl_3O_3$ ausdrückt.

---

[1]) Berzelius, Jahresber. Bd. 26, S. 428. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 122 S. 120. — [3]) Chem. Centralbl. 1853, S. 436. — [4]) a. a. O.

Die Entstehung dieses Products aus der Citronensäure lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung interpretiren:



$$3\,HO\,.\,C_{12}\,H_5\,O_{11} + 2\,HO + 16\,Cl = C_2\,Cl_3\,O\,.\,C_4\,Cl_3\,O_3 + 3\,C_2\,O_4 + 10\,HCl.$$

Durch Behandlung mit wässriger Kalilauge liefert es Chlorkalium, trichloressigsaures und kohlensaures Kali.

Die Einwirkung von Chlor auf citronensaure Alkalien geht schon im zerstreuten Lichte von Statten, und das ölige Product ist in diesem Falle fünffach gechlortes essigsaures Methyloxyd: $C_2\,Cl_3\,O\,.\,C_4\,(H\,Cl_2)\,O_3$. Mit Kalilauge zerlegt sich dasselbe in Chlorkalium, dichloressigsaures und kohlensaures Kali. — Hiervon weichen bedeutend die Angaben Plantamour's, ab, welcher fand, dass das Chlor auch auf citonensaure Alkalien, selbst im Sonnenlichte, nur langsam einwirkt. Unter Kohlensäureentwickelung werde die Flüssigkeit allmälig milchig durch einen später in Tropfen sich absetzenden öligen Körper. Letzterer habe anfangs einen süsslich, an Chloroform erinnernden, später einen scharfen, zuletzt unerträglichen Geruch. Er ist nach Plantamour ein Gemenge von Chloroform, einem constant bei 190° C. siedendem, die Augen stark zu Thränen reizendem Oel von der Zusammensetzung: $C_{10}\,H_8\,O_4$, woraus durch Behandlung mit Kali die Verbindung: $KO\,.\,C_4\,Cl_2\,O_3$ (wohl $KO\,.\,C_4\,(H\,Cl_2)\,O_3$ entstehen soll, und einem dritten nicht weiter untersuchten Oel von höherer Siedetemperatur. Die wässrige Flüssigkeit, woraus sich nach Behandlung des citronensauren Natrons mit Chlor jenes Oelgemisch abgesondert hat, soll ausser saurem citronensauren Salz eine flüchtige, durch Destillation zu trennende Säure von der Zusammensetzung der Bernsteinsäure haben. — Diese Angaben sind näher zu prüfen.

Brom, zu einer concentrirten Lösung von citronsaurem Alkali nach und nach hinzugefügt, wirkt lebhaft ein, unter Bildung von Kohlensäure. Wird so lange davon zugesetzt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, und hernach die kleine Menge überschüssiges Brom mit Kalilauge entfernt, so erhält man als Zersetzungsproduct ein farbloses öliges Gemisch von Bromoform und einer Bromoxaform genannten Verbindung nebst einer geringen Menge einer dritten Substanz, welche durch fractionirte Destillation zu trennen sind (Cahours [1]).

Das Bromoxaform ist nach der Formel $C_6\,H\,Br_5\,O_4$ zusammengesetzt, und nach neuerer Beobachtung von Cloëz [2]), welcher es sehr leicht und in grosser Menge auch aus dem essigsauren Methyloxyd dargestellt hat, nichts anderes als fünffach gebromtes essigsaures Methyloxyd, d. i. dibromessigsaures Tribrommethyloxyd: $C_2\,Br_3\,O\,.\,C_4\,(H\,Br_2)\,O_3$. Seine Bildung aus der Citronensäure erfolgt etwa nach der Gleichung:
$3\,HO\,.\,C_{12}\,H_5\,O_{11} + 2\,HO + 14\,Br \,||\, C_6\,H\,Br_5\,O_4 + 3\,C_2\,O_4 + 9\,H\,Br.$

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 19, S. 488; auch Annalen der Chemie Bd. 64. S. 351. — [2]) a. a. O.

Dieses Bromoxaform krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, ist in absolutem Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 75°C., sublimirt unter partieller Zersetzung, wird durch verdünnte Kalilauge in Bromoform, Bromkalium, ameisensaures und kohlensaures Kali verwandelt, durch concentrirte Kalilauge dagegen in Bromoform, Bromkalium und oxalsaures Kali zerlegt.

Phosphoroxychlorid wirkt auf trocknes citronensaures Natron so heftig ein, dass man die primären Zersetzungsproducte stets mit secundären Producten gemengt erhält (Pebal).

Wird Fünffach-Chlorphosphor (3 Aeq.) mit fein gepulverter, von Krystallwasser vollständig befreiter Citronensäure (1 Aeq.) in einem Kolben durch Umschütteln gemengt, so erhitzt sich die Mischung allmälig von selbst und es entsteht eine schwach rosenroth gefärbte Flüssigkeit, welche später zu einem Brei von feinen Nadeln erstarrt. Zur Vollendung der Zersetzung muss die Masse längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden, wobei die Flüssigkeit unter beträchtlicher Salzsäureentwickelung sich dunkel kirschroth färbt. Nach dem Erkalten scheiden sich wieder die weissen Nadeln aus (Pebal[1]).

Die Trennung dieser Krystalle von der Mutterlauge geschieht, nach Pebal, am besten (aber nie vollständig) durch Schwefelkohlenstoff, worin sie unlöslich sind; doch ist es demselben nicht gelungen, die Verbindung ganz frei von Phosphoroxychlorid zu erhalten. Die gefundene Zusammensetzung und ihr Verhalten gegen Wasser, welches damit Citronensäure reproducirt, machen es sehr wahrscheinlich, dass sie Citronensäure ist, worin zwei extraradicale Sauerstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt sind: $C_{12} H_6 O_{10} Cl_2 = HO \,.\, (C_6 H_5 O_2) \left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right] Cl_2 O$. Die von Pebal gegebene, mit der gefundenen procentischen Zusammensetzung besser übereinstimmende Formel: $C_{12} H_6 O_{12} Cl_2$ oder gar $C_{12} H_8 O_{12} Cl_2$, ist höchst unwahrscheinlich. Beim Erhitzen auf 100°C. in einem trocknen Luftstrom verliert die Verbindung alles Chlor als Chlorwasserstoffsäuregas, und schmilzt nach längerer Einwirkung unter Bräunung. Sie wird beim Erkalten zu einer weichen, halb krystallinischen Masse, welche beim Behandeln mit Wasser und Thierkohle Aconitsäure absetzt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die trockne Citronensäure schon in der Kälte vollständig auf. Beim Erwärmen auf 40°C. giebt die Lösung reines Kohlenoxyd aus, über 75°C. entweicht ausschliesslich Kohlensäure. Bei 100° C. färbt sie sich röthlich. Beim nachherigen Vermischen mit Wasser zeigt sie den Geruch von Aceton, setzt beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron einen geringen harzartigen Niederschlag ab, und die Lösung enthält neben schwefelsaurem Natron, welches zuerst auskrystallisirt, das Natronsalz einer nicht genauer

[1]) Annalen der Chemie Bd. 98, S. 71 ff.

untersuchten Säure, welche meist lösliche unkrystallisirbare Salze bildet (Robiquet).

Starke Salzsäure entzieht der Citronensäure bei mehrstündigem Erhitzen die Elemente von Wasser, und führt sie in Aconitsäure über (Dessaignes[1]).

Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Citronensäure beim Erhitzen zu Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure. Bei Anwendung von viel Salpetersäure (der fünffachen Menge) entsteht keine Oxalsäure. — Durch wässrige Jodsäure wird sie nach längerem Kochen partiell zu Kohlensäure oxydirt (Millon).

Uebermangansaures Kali oxydirt die in Wasser gelöste und mit etwas Schwefelsäure versetzte Citronensäure beim Erhitzen unter Bildung von Kohlensäure und Aceton; eben so wirkt eine Mischung von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von übermangansaurem Kali entsteht ausserdem noch ein wie Acroleïn sich verhaltender, die Augen stark angreifender flüchtiger Körper, und eine der Acrylsäure nahe stehende Säure (Saint-Gilles[2]).

Bleisuperoxyd, mit vollkommen trockner Citronensäure bei etwa 23°C. rasch zusammengerieben, bewirkt unter so starker Wärmeentwickelung, dass die Masse erglüht, eine vollständige Oxydation.

Goldchlorid wird durch die wässrige Säure ohne Aufbrausen reducirt.

Eine Lösung von citronsaurem Kalk erfährt in Berührung mit Hefe bei 30° bis 35°C. eine Gährung unter Bildung von Kohlensäure, Wasserstoffgas, Buttersäure und Essigsäure. — Wird eine Citronensäurelösung mit überschüssiger Kreide und $^1/_4$ Thl. trocknem frischen Käse versetzt, so erfolgt bei 25° bis 38°C. bald Gährung, und man erhält die Kalksalze von Essigsäure und Propionsäure.

Citronensaure Salze. Die Citronensäure als dreibasische Säure bildet drei Reihen von Salzen, neutrale, einfach saure mit einem Atom, und zweifach saure mit zwei Atomen basischen Wassers. Sie treibt mit Leichtigkeit Kohlensäure und Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, löst auch Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung. Die Alkalisalze sind in Wasser meist sehr leicht löslich; die Verbindungen mit den alkalischen und eigentlichen Erden, auch mit verschiedenen schweren Metalloxyden sind schwer löslich, und lassen sich daher leicht durch doppelte Zersetzung gewinnen. Die citronensauren Alkalien bilden mit vielen an und für sich schwer löslichen citronensauren Verbindungen lösliche Doppelsalze, worin die Basen durch die gewöhnlichen Agentien nicht mehr angezeigt werden. Selbst die Barytsalze werden bei Gegenwart von citronensaurem Alkali durch Schwefelsäure nicht vollständig gefällt.

---

[1]) Compt. rend. Bd. 42, S. 494 u. 524. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 77, S. 466.

Die nachstehend beschriebenen citronensauren Salze sind vorzüglich von Heldt[1]) untersucht.

Citronensaures Kali, neutrales: $3KO . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der mit kohlensaurem Kali neutralisirten wässrigen Citronensäurelösung in sternförmig gruppirten durchsichtigen Nadeln. Es schmeckt alkalisch, ist an feuchter Luft zerfliesslich, unlöslich in absolutem Alkohol, verliert sein Krystallwasser bei 200° C.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11}$, wird aus der vorigen Verbindung durch Zusatz von halb so viel Citronensäure, als sie schon enthält, dargestellt; es hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten auf dem Boden des Gefässes als amorphe Kruste zurück, schmeckt angenehm sauer, ist in absolutem Alkohol unlöslich.

Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\2HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11} + 4HO$, wird beim Verdampfen (bei etwa 40° C.) der Lösung des neutralen Salzes, welcher noch einmal so viel Citronensäure hinzugefügt ist, als sie schon enthält, als Aggregat in einander gewachsener grosser prismatischer Krystalle gewonnen. Es hat einen angenehm sauren Geschmack, ist etwas löslich in siedendem Weingeist, schmilzt bei 100°C. in seinem Krystallwasser, wird dabei zuletzt gummiartig und krystallisirt dann ohne Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln.

Citronensaures Natron: $3NaO . C_{12}H_5O_{11} + 11HO$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der syrupdicken Lösung in grossen, durchsichtigen, in einander gewachsenen rhombischen Prismen, welche an der Luft schnell verwittern; ist in Alkohol schwer löslich. Es verliert alles Krystallwasser bei 200° C.

Wird dieses neutrale Natronsalz zugleich mit der äquivalenten Menge des neutralen Kalisalzes in Wasser gelöst, so erhält man nach einigen Tagen eine Doppelverbindung, welche mit 13 At. Krystallwasser in sternförmigen Gruppen von seideglänzenden Prismen krystallisirt, die sich an der Luft unverändert erhalten.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$, wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der syrupdicken Lösung in sternförmig gruppirten, durchsichtigen Prismen. Es schmeckt angenehm sauer, wird von heissem Weingeist gelöst, verliert sein Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure.

Sättigt man dieses saure Natronsalz mit Kali, und verdampft, so erhält man zweierlei Krystallisationen, nämlich das neutrale Kalisalz und das neutrale Natronsalz, aber kein Doppelsalz.

Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix}NaO\\2HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$. Aus der durch freiwilliges Verdunsten gummiähnlich gewordenen Lösung kry-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 47, S. 157 ff.

stallisirt dieses Salz beim weiteren Eintrocknen an einem warmen Orte als Aggregat durchsichtiger, sternförmig gruppirter Nadeln.

Citronensaures Ammoniak. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt. Uebersättigt man wässrige Citronensäure mit Ammoniak und verdunstet, so geht Ammoniak fort und es krystallisirt

einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,H_4\,NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}\,H_5\,O_{11}$ aus. Man erhält dasselbe aus stark concentrirter Lösung nach einigen Stunden in verwachsenen rhombischen Prismen, beim freiwilligen Verdunsten in der Winterkälte in klinorhombischen Prismen. Beiderlei Krystalle enthalten kein Krystallwasser, werden an der Luft feucht, lösen sich in siedendem Weingeist und setzen sich daraus beim Erkalten in Oeltropfen ab.

Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix}H_4\,NO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . C_{12}\,H_5\,O_{11}$. Man theilt eine Citronensäurelösung in drei Theile, neutralisirt den einen Theil genau mit Ammoniak, fügt dann die zwei anderen Theile hinzu, und lässt die Flüssigkeit langsam verdunsten. Das Salz krystallisirt in triklinometrischen Prismen (Heusser [1]).

Ein Doppelsalz von neutralem citronensauren Kali und einfach saurem citronensauren Ammoniak: $3\,KO . C_{12}\,H_5\,O_{11} + \left.\begin{matrix}2\,H_4\,NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}\,H_5\,O_{11}$, erhält man bei freiwilliger Verdunstung der mit Ammoniak übersättigten Lösung des einfach sauren Kalisalzes in concentrisch an einander gereihten durchsichtigen Prismen, welche an der Luft sehr schnell zerfliessen.

Citronensaurer Baryt: $3\,BaO . C_{12}\,H_5\,O_{11} + 7\,HO$. Tropft man eine Lösung von Chlorbaryum in eine Auflösung von citronensaurem Natron, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich anfangs wieder löst in Folge der Bildung eines löslichen Doppelsalzes von citronensaurem Baryt und citronensaurem Natron. Bei fortgesetztem Eintragen von Chlorbaryum erstarrt plötzlich die Lösung, wenn man umrührt, zu einem gallertartigen Brei von citronensaurem Baryt, welcher in der Wärme nicht krystallinisch wird und sich schwer auswaschen lässt. Beim Kochen der klaren Auflösung jenes Doppelsalzes wird sofort die ganze Menge vorhandenen citronensauren Baryts ausgeschieden. Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge lösen sich hernach nicht mehr in citronensaurem Natron auf. — Das Salz ist in Wasser, besonders in heissem Wasser, schwer löslich; Essigsäure und Citronensäure lösen es leicht, und lassen es nicht auf Zusatz von Ammoniak, wohl aber beim Kochen wieder fallen.

In Barytwasser erzeugt Citronensäure sofort einen flockigen Niederschlag von citronensaurem Baryt, welcher beim Erwärmen etwas krystallinisch wird. Er verliert bis 200° C. alles Krystallwasser.

---

[1]) Annalen der Physik Bd. 88, S. 112.

Ein einfach saures Salz ist nicht dargestellt. Digerirt man die neutrale Verbindung mit weniger Citronensäure, als zur vollständigen Auflösung erforderlich ist, so erhält man beim Abdampfen ein Salz von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}5\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,2\,C_{12}H_5O_{11} + 7\,HO$ als weisses krystallinisches Pulver ausgeschieden. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man eine siedende Lösung von Chlorbaryum und freier Citronensäure mit einer heissen Auflösung von citronsaurem Natron so lange vermischt, als der entstehende Niederschlag wieder aufgelöst wird, und die Flüssigkeit dann zur Krystallisation abdampft.

Zweifach saurer citronensaurer Baryt bleibt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in der hinreichenden Menge Citronensäure als dicke gummiartige Masse zurück.

Citronensaurer Strontian: $3\,SrO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 5\,HO$, fällt aus der Lösung von essigsaurem Strontian beim Vermischen mit Citronensäure oder citronensaurem Alkali sogleich als weisser voluminöser Niederschlag zu Boden. Es wird nur wenig von Essigsäure, leicht von Mineralsäuren gelöst, fällt aus dieser Lösung aber nach Zusatz von Ammoniak nicht wieder nieder. Es verliert sein Krystallwasser bei 210° C.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,SrO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$. Die neutrale Verbindung wird von Citronensäure theilweise aufgelöst; aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen das saure Salz in dünnen perlmutterglänzenden Krystallkrusten ab. Es ist luftbeständig, in Alkohol unlöslich, verliert sein Krystallwasser bei 200° C.

Citronensaurer Kalk: $3\,CaO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 4\,HO$, wird wie das neutrale Barytsalz dargestellt, wobei man dieselben Erscheinungen beobachtet, mit dem Unterschiede, dass das Salz in der Wärme krystallinisch wird. Das Salz ist in kochendem Wasser weniger löslich, als in kaltem, und auch hierin schwer löslich. — Beim Vermischen von Citronensäure mit Kalkwasser entsteht, wenn die Lösungen nicht sehr concentrirt sind, in der Kälte keine Fällung, erst beim Kochen fällt die Verbindung krystallinisch nieder. — Es ist in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, wird daraus durch Ammoniak in der Kälte nicht gefällt. Es verliert bei 200° C. sein Krystallwasser.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 2\,HO$, setzt sich aus der Auflösung der neutralen Verbindung in Citronensäure beim Abdampfen in glänzenden Krystallblättchen ab, verliert bei 150° C. sein Krystallwasser.

Das zweifach saure Salz gleicht dem entsprechenden Barytsalz.

Citronensaure Magnesia: $3\,MgO\,.\,C_{12}H_5O_{11} + 14\,HO$. Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia wird selbst bei starker Concentration durch citronensaures Natron nicht gefällt. Die Auflösung von kohlensaurer Magnesia in Citronensäure erstarrt bei starker Concentration in Winterkälte zu einem voluminösen Brei von neutralem Salz.

Dasselbe wird daraus auch durch Alkohol niedergeschlagen. Es backt beim Trocknen an der Luft zu harten Krusten zusammen, welche beim Zerreiben ein voluminöses lockeres Pulver geben. Es verliert bei 150° C. 13 Atome Wasser, das letzte Atom erst bis 210° C.

Citronensaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in Citronensäure beim Erwärmen zu einer rothbraunen, süsslich schmeckenden Flüssigkeit, aus welcher das gebildete Salz durch Alkohol als rothbrauner Niederschlag gefällt wird. Durch Abdampfen gewinnt sie nach und nach Syrupconsistenz, und trocknet zuletzt im Wasserbade zu einer undurchsichtig braunen, metallisch glänzenden Masse ein, welche sich beim Ablösen von den Gefässwänden in eine Menge durchsichtiger, glänzender Schuppen spaltet. Die wässrige Lösung wird durch die Alkalien und durch Blutlaugensalz gefällt.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wird auch von einfach saurem citronensauren Natron zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst, bei deren Verdunstung das gebildete Doppelsalz als dunkelbraun metallisch spiegelnde Masse eintrocknet. Es wird an der Luft trübe und zerfliesst nach und nach.

Citronensaures Manganoxydul. Das neutrale Salz ist unbekannt. Beim Vermischen von Manganchlorürlösung mit neutralem citronsauren Natron entsteht kein Niederschlag.

Das einfach saure Salz: $\left.\begin{matrix}2MnO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$, setzt sich beim Digeriren von kohlensaurem Manganoxydul mit etwas überschüssiger Citronensäure als schweres, weisses, krystallinisches Pulver ab. Es ist in Wasser unlöslich, in Essigsäure theilweise, in Salzsäure leicht löslich, verliert sein Krystallwasser bei 220° C.

Citronensaures Zinkoxyd: $3ZnO . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$, wird leicht durch Auflösen von metallischem Zink oder kohlensaurem Zinkoxyd in verdünnter Citronensäure erhalten, und fällt hernach beim Kochen als schweres, krystallinisch körniges Pulver nieder. Einmal abgeschieden, ist es in Wasser schwer löslich. Es verliert sein Krystallwasser nicht bei 100° C. Aus seiner Lösung wird das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Wird die Lösung der neutralen Verbindung mit so viel Citronensäure versetzt, dass sie schwach sauer reagirt, und darauf bei mässiger Wärme eingedampft, so setzt sich auf dem Boden des Gefässes eine Rinde von durchsichtigen, undeutlich ausgebildeten Krystallen ab, welche nach der Formel: $\left.\begin{matrix}5ZnO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$ zusammengesetzt sind. Man kann dieses Salz als Doppelverbindung von neutralem mit einfach saurem Salz betrachten.

Einfach citronensaures Natron löst kohlensaures Zinkoxyd zu einer neutralen Flüssigkeit, welche beim Abdampfen an der Luft krystallinisch erstarrt. Nach dem Abspülen mit Wasser bleibt das gebildete Doppelsalz in luftbeständigen kleinen glänzenden Blättchen zurück.

Citronensaures Kobaltoxydul: $3CoO.C_{12}H_5O_{11} + 14HO$. Durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in warmer Citronensäure erhält man eine prächtig dunkelrothe Flüssigkeit, welche bei gehöriger Concentration durch freiwillige Verdunstung zu einem hell rosenrothen Brei erstarrt. Derselbe trocknet zu einem voluminösen hell rosenfarbenen Pulver ein. Wird die Lösung im Wasserbade eingedampft, so überziehen sich die Gefässwände mit einer hell violetten, spiegelnden Schicht, welche beim Ablösen, wie das Eisensalz, in eine Menge undurchsichtiger Schuppen zerfällt. — Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und wird daraus durch Alkohol niedergeschlagen; die Lösung wird durch Kali blau, durch kohlensaures Kali erst beim Erwärmen violett gefällt. Es giebt bei 100° C. 4 Atome Wasser, die übrigen 10 Atome erst bis 210° C. aus.

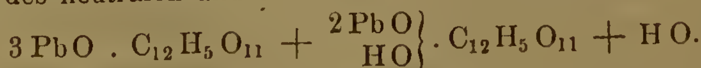
Die sauren Salze sind nicht krystallisirbar.

Citronensaures Nickeloxydul: $3NiO . C_{12}H_5O_{11} + 14HO$. Darstellung und Eigenschaften sind denen des Kobaltsalzes ganz gleich, nur ist das Salz und dessen Lösung grün.

Citronensaures Bleioxyd: $3PbO . C_{12}H_5O_{11} + HO$, fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit alkoholischer Citronensäurelösung in der Wärme als weisses körniges Pulver nieder. Der aus wässriger Lösung bestehende Niederschlag ist schwer auszuwaschen und erleidet durch Auswaschen mit Wasser leicht Zersetzung unter Bildung von basischen Salzen. Es verliert sein Krystallwasser bei 120° C.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2PbO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$, erhält man in Lösung durch Digeriren des neutralen Salzes mit überschüssiger Citronensäure, oder wenn man in verdünnte siedende Citronensäurelösung so lange essigsaures Bleioxyd eintropft, als der anfänglich gebildete Niederschlag noch gelöst wird. Aus der klar abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich das saure Salz beim Verdampfen in der Wärme in kleinen durchsichtigen Prismen aus. Es ist in Wasser leicht löslich. Aus dieser Lösung setzt sich nach einiger Zeit neutrales Salz ab.

Das zweifach saure Salz ist nicht dargestellt. Wird die neutrale Verbindung mit concentrirter Citronensäurelösung digerirt, so hinterbleibt ein schweres, glänzend weisses krystallinisches Pulver, von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}5PbO\\HO\end{matrix}\right\} . 2C_{12}H_5O_{11} + HO$, also eine Doppelverbindung des neutralen und einfach sauren Salzes:



$$3PbO . C_{12}H_5O_{11} + \left.\begin{matrix}2PbO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_5O_{11} + HO.$$

Basisches citronensaures Bleioxyd: $3PbO . C_{12}H_5O_{11} + PbO.HO$, bleibt bei Behandlung des neutralen Salzes mit verdünntem zu seiner Auflösung nicht hinreichendem Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe als weisses Pulver zurück. — Bei länger fortgesetzter Behandlung entsteht die Verbindung: $3PbO . C_{12}H_5O_{11} + 2PbO + 3HO$.

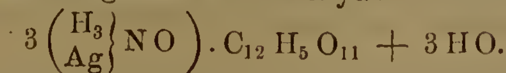
Citronensaures Kupferoxyd. Die neutrale Verbindung ist noeh nicht bekannt; neutrales essigsaures Kupferoxyd wird durch citronensaures Natron auch beim Kochen nicht gefällt.

Das basische Salz: $3CuO.C_{12}H_5O_{11} + CuO.HO + 2HO$, scheidet sich beim Erhitzen einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd mit wässriger Citronensäure als grünes krystallinisches Pulver ab, aus kleinen mikroskopisehen Rhomboëdern bestehend. Es verliert bei 100° C. zwei Atome Wasser und wird schön lasurblau. Bei 150° C. geht noch ein Atom Wasser fort.

Citronensaures Quecksilberoxyd fällt aus der warmen Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in wässriger Citronensäure beim Erkalten als weisses krystallinisches Pulver nieder. Es wird durch Wasser zersetzt. — Das Quecksilberoxydulsalz wird durch doppelte Zersetzung als weisses krystallinisches Pulver erhalten, welches sich beim Auswaschen mit Wasser ebenfalls in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz umwandelt.

Citronensaures Silberoxyd: $3AgO.C_{12}H_5O_{11} + HO$. Beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einem citronensauren Alkali, selbst einem sauren Salze (nicht mit freier Citronensäure) in der Kälte fällt citronensaures Silberoxyd mit 1 At. Krystallwasser mit blendend weisser Farbe nieder. Es ändert seine Zusammensetzung nicht, wenn man es rasch mit eiskaltem Wasser wäscht und bei niederer Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. In der Wärme, langsam schon bei 20° C., rasch bei 60° C., verwandelt es sich unter Wasserverlust in ein schweres Krystallpulver. Es verliert dann bei 120° C. nichts mehr an Gewicht. Es wird von kochendem Wasser gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in concentrisch gruppirten weissen Nadeln (Liebig).

Das eitronensaure Silberoxyd löst sich in Ammoniak. Die gesättigte, nicht nach Ammoniak riechende Flüssigkeit giebt auf Zusatz von so viel Salzsäure, als gerade zum Ausfällen des Silbers nöthig ist, Ammoniak aus, welehe paradoxe Erscheinung darin ihren Grund hat, dass die Verbindung mehr Ammoniak enthält, als die durch die Salzsäure frei gemachte Citronensäure binden kann. Magee[1]) fand, dass die Verbindung (welehe er nieht in fester Form erhalten konnte) auf 1 At. Citronensäure 4 At. Ammoniak enthält und dass ihre Zusammensetzung etwa der Formel: $3AgO.C_{12}H_5O_{11} + 4H_3N$ entspricht. — Wird die Lösung durch Verdunsten concentrirt, so verliert sie Ammoniak und es hinterbleibt ein, nun mit Salzsäure kein Ammoniak mehr entwiekelndes Salz von der Zusammensetzung: $3AgO.C_{12}H_5O_{11} + 3H_3N + 3HO$, wohl citronensaures Argentammoniumoxyd:



$$3\left(\left.\begin{matrix}H_3\\Ag\end{matrix}\right\}NO\right).C_{12}H_5O_{11} + 3HO.$$

[1]) Annalen der Chemie Bd. 97, S. 18.

Citronensaures Silberoxydul: $3 Ag_2O . C_{12} H_5 O_{11} + HO$. Wird citronensaures Silberoxyd bei 100° C. im Strom von Wasserstoffgas erhitzt, so färbt es sich durch seine ganze Masse hindurch rasch dunkelbraun unter gleichzeitiger Bildung von Wasser. Die dunkelbraune Substanz ist ein Gemenge von Silberoxydulsalz und freier Citronensäure, welche auf dem Filter durch Wasser ausgewaschen werden kann. Sobald die Säure anfängt, entfernt zu sein, löst sich auch das Silbersalz mit tiefer Portweinfarbe auf. Es ist in reinem Wasser langsam, aber vollkommen löslich. Wird diese tief rothe Lösung gekocht, so erfolgt unter schwacher Gasentwickelung Zersetzung, sie nimmt eine gelblich grün und blau schillernde Farbe an, und wird zuletzt farblos, während sich metallisches Silber absetzt. — Auch von Ammoniak wird das Oxydulsalz mit intensiv rothgelber Farbe gelöst (Wöhler[1]).

Citronensaures Antimonoxyd ist für sich nicht bekannt. Thaulow[2]) hat eine Doppelverbindung desselben mit citronensaurem Kali von der Zusammensetzung $3 KO . C_{12} H_5 O_{11} + SbO_3 . C_{12} H_5 O_{11} + 5 HO$ dadurch erhalten, dass er wässrige Citronensäure in zwei Theile theilte, die eine Hälfte mit Kali genau neutralisirte, darauf die andere Hälfte hinzufügte und die saure Lösung anhaltend mit reinem Antimonoxyd kochte, bis nichts davon mehr aufgenommen wurde. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Doppelsalz in blendend weissen harten Prismen aus, welche büschelförmig gruppirt sind. Es verliert bei 190° C. sein Krystallwasser vollständig.

Wird die wässrige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt citronensaures Antimonoxyd Silberoxyd $\left.\begin{matrix} 2 AgO \\ SbO_3 \end{matrix}\right\} . C_{12} H_5 O_{11}$, nieder. Dieses Salz enthält, wie man sieht, die beiden Metalloxyde in einem anderen Verhältnisse, wie die vorige Verbindung. Vielleicht erhält man auch ein Kalisalz von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} 2 KO \\ SbO_3 \end{matrix}\right\} . C_{12} H_5 O_{11}$, wenn man bei der obigen Darstellungsweise die Citronensäure und das Kali in einem anderen passenden Verhältnisse mischt.

Citronensaures Methyloxyd: $3 C_2 H_3 O . C_{12} H_5 O_{11}$. Es wird, nach Demondesir[3]), am besten auf die Weise dargestellt, dass man die Lösung der Citronensäure in Holzgeist mit Salzsäuregas sättigt, den grössten Theil der überschüssigen Salzsäure im Wasserbade austreibt, dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und hernach mit Aether schüttelt. Beim Verdunsten der klar abgehobenen Aetherschicht hinterbleibt das citronensaure Methyloxyd als fester, in sehr beständigen schönen Prismen krystallisirender Körper.

Durch Kochen der Citronensäure mit Holzgeist entstehen, nach Demondesir, zugleich die beiden Methyläthercitronensäuren:

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 30, S. 2. — [2]) Daselbst Bd. 27, S. 331. — [3]) Compt. rend. Bd. 33, S. 227; auch Annalen der Chemie Bd. 79, S. 301.



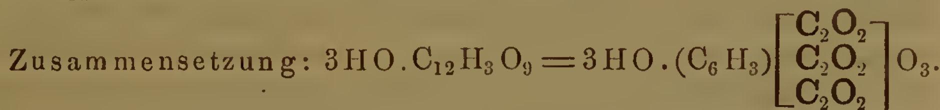
$$\left.\begin{matrix}2\,C_2H_3O\\ HO\end{matrix}\right\}.C_{12}H_5O_{11} \text{ und } \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ 2\,HO\end{matrix}\right\}.C_{12}H_5O_{11}.$$

Letztere Säure bildet mit Kalk ein in Wasser leicht lösliches und in Alkohol unlösliches Salz; das Kalksalz der ersteren ist dagegen in Alkohol leicht löslich. Hierdurch ist die Trennung derselben von der Citronensäure und die Trennung der einen von der anderen ermöglicht.

Citronensaures Aethyloxyd: $3\,C_4H_5O.C_{12}H_5O_{11}$, wird eben so wie die Methylverbindung dargestellt, es hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als farb- und geruchloses, in Wasser wenig lösliches Oel von 1,142 specif. Gewicht; ist nicht unzersetzt destillirbar. Bei längerer Berührung mit Wasser wird dieses allmälig sauer, wahrscheinlich durch Bildung von Aethercitronensäure, welche man direct auch durch Digeriren von Citronensäure mit Alkohol erhält (Heldt, Demondesir, Pebal[1]).

Aconitsäure[2]).

Ist auch Equisetsäure genannt, von Baup als Citridinsäure bezeichnet. — Sie findet sich im Pflanzenreich, besonders in dem Aconitum und verschiedenen Equisetumarten, und lässt sich künstlich aus der Citronensäure darstellen, von welcher sie sich durch den Mindergehalt der Elemente von 2 At. Wasser unterscheidet. — Sie ist zuerst 1820 von Pechier im *Aconitum napellus* gefunden, worin sie an Kalk gebunden vorkommt.



$$\text{Zusammensetzung: } 3\,HO.C_{12}H_3O_9 = 3\,HO.(C_6H_3)\begin{bmatrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ C_2O_2\end{bmatrix}O_3.$$

Sie ist isomer mit der zweibasischen Maleïnsäure.

Die Aconitsäure krystallisirt bei Weitem nicht so gut, wie die Citronensäure, man erhält sie meist in weissen warzigen Rinden, bei recht langsamem Verdunsten auch in durchsichtigen kleinen vierseitigen Blättern. Sie ist geruchlos, nicht unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 140° C., hat einen angenehm sauren Geschmack, löst sich leicht in kaltem (3 Thln.), noch leichter in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol und Aether. Diese Lösungen haben grosse Neigung zu effloresciren.

Die Darstellung der Aconitsäure aus *Aconitum napellus*, in dessen Saft sie, hauptsächlich an Kalk gebunden, zur Zeit der Blüthe in beträchtlicher Menge vorkommt, geschieht nach folgendem Verfahren. Man presst den Saft aus, und dampft im Wasserbade zu einem dünnen Extract ab, woraus nach einiger Zeit aconitsaurer Kalk auskrystallisirt. Wenn die Menge desselben nicht mehr zunimmt, lässt man das Flüssige davon

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 98, S. 67. — [2]) Crasso, daselbst Bd. 34, S. 56. — Buchner, daselbst Bd. 28, S. 243. — Baup, daselbst Bd. 29, S. 169 und Bd. 77, S. 293. — Wicke, daselbst Bd. 90, S. 98.

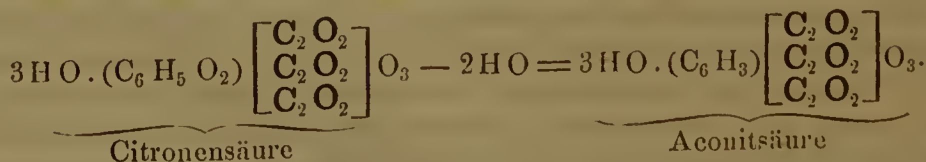
abtropfen, wäscht hernach mit Wasser und zuletzt mit Alkohol. Man löst nun in sehr verdünnter Salpetersäure und fällt mit essigsaurem Bleioxyd. Das abgeschiedene aconitsaure Bleioxyd wird gut ausgewaschen und, noch feucht in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die trockne Masse zu Pulver zerrieben und dann mit Aether ausgezogen, welcher noch beigemengten aconitsauren und phosphorsauren Kalk ungelöst zurücklässt. Aus diesem Rückstande kann durch gleiche Behandlung noch mehr Aconitsäure gewonnen werden. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Aconitsäure zurück. Aus wässriger Lösung setzt sie sich hernach in Krystallrinden ab, welche man durch Waschen von der anhängenden gelblichen Mutterlauge befreit (Buchner).

Man kann auch die Auflösung des aconitsauren Kalks in verdünnter Salpetersäure mit kohlensaurem Natron fällen, die von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk abfiltrirte Lösung des aconitsauren Natrons mit Essigsäure ansäuern und nun erst mit essigsaurem Bleioxyd versetzen. Das niederfallende aconitsaure Bleioxyd ist dann frei von jenen Kalksalzen.

Nach einem ähnlichen und wenig modificirten Verfahren hat Wicke die Aconitsäure aus dem nach abgelaufener Blüthezeit genommenen Kraute von *Delphinium consolida* dargestellt.

Aus *Equisetum fluviatile*, worin die Aconitsäure ebenfalls an Kalk gebunden enthalten ist, gewinnt man dieselbe, nach Baup, durch Fällen des ausgepressten, vom grünen Bodensatz abgegossenen Saftes mit essigsaurem Blei, und durch Zersetzung des ausgewaschenen grauweissen Niederschlags mit Schwefelsäure. Aus der abfiltrirten sauren Flüssigkeit fällt Leimlösung eine adstringirende Substanz in ziemlicher Menge aus, worauf in der davon getrennten Flüssigkeit kohlensaurer Kalk aufgelöst, und sie zur Syrupconsistenz eingedampft wird. Beim Stehen krystallisirt saurer äpfelsaurer Kalk heraus. Die davon getrennte Mutterlauge wird abermals mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und aus dem grauweissen aconitsauren Bleioxyd die Säure, wie vorhin angegeben, abgeschieden.

In reichlicher Menge entsteht, nach Crasso, die Aconitsäure beim raschen Erhitzen der Citronensäure nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{3\,HO\,.\,(C_6\,H_5\,O_2)\left[\begin{matrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{matrix}\right]O_3}_{\text{Citronensäure}} - 2\,HO = \underbrace{3\,HO\,.\,(C_6\,H_3)\left[\begin{matrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{matrix}\right]O_3}_{\text{Aconitsäure}}.$$

Etwa 80 Gramme davon werden in einer zur Hälfte damit gefüllten Retorte über einer grossen Weingeistlampe erhitzt. Die Säure schmilzt dann zuerst in ihrem Krystallwasser, welches unter starkem Aufwallen abdestillirt. Nach kurzer Zeit beginnt die erste Phase der schon S. 627

erörterten Zersetzung, Bildung von Aceton, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, deren Eintreten sich durch weisse Nebel im Retortenhalse und der Vorlage bemerklich macht. Die Temperatur wird nun so rasch gesteigert, als es die stark aufschäumende Masse zulässt, worauf die weissen Nebel allmälig abnehmen. Wenn dieselben ganz aufgehört haben, und ölige Streifen anfangen, im Halse der Retorte herabzufliessen, so ist die Umwandlung der Citronensäure in Aconitsäure vollendet.

Man lässt nun erkalten, löst den gelb gefärbten Rückstand in sehr wenig Wasser, dampft die Lösung bis zur Krystallhaut ab, und übergiesst die nach dem Erkalten erstarrte Masse mit Aether, welcher meist nur einen geringen Rückstand, nach Crasso von unveränderter Citronensäure, hinterlässt. Die ätherische Lösung setzt beim Verdunsten die gelöste Aconitsäure körnig krystallinisch ab.

Um dieses Product vollständig von Citronensäure zu befreien, soll man es, nach Crasso, in der fünffachen Menge absoluten Alkohols lösen, diese Lösung ganz mit trocknem Salzsäuregas sättigen und den gebildeten Aconitsäureäther mit Wasser ausfällen, welcher als schwere ölartige Flüssigkeit zu Boden sinkt[1]). Dieser Aether wird durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge zersetzt, hernach die Aconitsäure mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt und aus dem Bleisalz, wie oben beschrieben, durch Schwefelwasserstoff frei gemacht.

Ueber die Verwandlungen der Aconitsäure ist zur Zeit nichts weiter bekannt, als dass sie, wie S. 563 schon erörtert, bei der trocknen Destillation in Kohlensäure, Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid zerfällt, welche übergehen, während eine schwarze kohlige Masse zurückbleibt.

Die an Kalk gebundene Aconitsäure geht bei durch Caseïn eingeleiteter Gährung in Bernsteinsäure über (Dessaignes).

Aconitsaure Salze. Die Aconitsäure ist, wie die Citronensäure, eine dreibasische Säure, sie giebt mit den Alkalien leicht lösliche Salze, von denen nur die sauren Salze gut krystallisiren. Ihre Verbindungen mit den schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Essigsaures (nicht salpetersaures) Bleioxyd wird schon durch die freie Säure gefällt. Die Salze sind besonders von Buchner und Baup untersucht.

Aconitsaures Kali. Die neutrale Verbindung bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als unkrystallinische gummöse Masse zurück.

Das einfach saure aconitsaure Kali ist noch nicht dargestellt, aber es ist eine Doppelverbindung desselben mit zweifach saurem Salz:

$$\left.\begin{matrix}3\,KO\\3\,HO\end{matrix}\right\} \cdot 2\,C_{12}H_3O_9 + 3\,HO = \left.\begin{matrix}2\,KO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot C_{12}H_3O_9 + 2\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}H_3O_9 + 3HO,$$

bekannt. — Man erhält dieselbe durch Vermischen der Lösung des neu-

[1]) Da die Citronensäure auf diese Weise ebenfalls sich ätherificirt (s. S. 639), so ist nicht verständlich, wie hierdurch eine Trennung beider Säuren möglich ist.

tralen Salzes mit eben so viel Säure, als dasselbe schon enthält, und Abdampfen. Die zuerst sich absetzenden Krystalle sind zweifach saures Salz. Erst beim weiteren Verdampfen der davon getrennten Mutterlauge scheidet sich die Doppelverbindung in Krystallen aus, welche von jenen in der Form und Eigenschaften ganz verschieden sind. — Sie krystallisirt in durchsichtigen, luftbeständigen vierseitigen Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, wird aber davon in zweifach saures und neutrales (?) Salz zerlegt. Bei Anwendung von nicht mehr als 3 bis 4 Thln. Wasser scheidet sich das zweifach saure Salz als krystallinisches Pulver ab.

Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix} KO \\ 2HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_3O_9$. Man gewinnt es am einfachsten durch Vermischen der neutralen Verbindung mit noch einmal so viel Säure, als dieselbe enthält, und Eindampfen. Es krystallisirt in kleinen, concentrisch zu Büscheln gruppirten Blättchen, welche nach einiger Zeit, ohne Gewichtsabnahme opak werden. Oft scheidet es sich auch als weisses krystallinisches Pulver aus. Es verliert bei 100° C. nichts an Gewicht, löst sich in 11 Thln. Wasser von 15° C. Die Lösung färbt sich beim Kochen gelb und setzt beim Erkalten gelbe Krystalle ab.

Die Natronsalze sind den Kalisalzen ähnlich. Die neutrale Verbindung ist eine unkrystallinische hygroskopische Masse, in Alkohol unlöslich. — Die Doppelverbindung von einfach und zweifach saurem Salz setzt sich aus concentrirter Lösung als krystallinisches Pulver ab, oder wird daraus durch Alkohol in glimmerähnlichen Blättchen gefällt. Sie enthält 12 At. Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen. Ein zweifach saures Salz ist nicht dargestellt.

Aconitsaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz ist nicht krystallisirt erhalten.

Die Doppelverbindung von einfach saurem und zweifach saurem Salz: $\left.\begin{matrix} 2H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_3O_9 + \left.\begin{matrix} H_4NO \\ 2HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_3O_9$, erhält man leicht, wenn man das neutrale Salz mit halb so viel Säure, als darin schon vorhanden ist, versetzt, und bei gelinder Wärme eindampft. Es setzt sich nach einiger Zeit in krystallinischen Krusten ab, welche aus mikroskopischen Prismen bestehen. Beim Auflösen in Wasser zerlegt es sich wie die entsprechende Kaliverbindung.

Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix} H_4NO \\ 2HO \end{matrix}\right\} . C_{12}H_3O_0$, wird wie das zweifach saure Kalisalz gewonnen. Es setzt sich gewöhnlich in halbkugelförmig gruppirten Krystallen ab, bei sehr langsamer Verdunstung in durchsichtigen dreieckigen Blättchen mit gerade abgestumpften Ecken. Es löst sich in 6,5 Thln. Wasser von 15° C.

Aconitsaurer Baryt: $3BaO . C_{12}H_3O_9 + 6HO$, scheidet sich beim Vermischen der Säurelösung mit Barytwasser oder des neutralen Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum als gallertartiger, in freier Säure lös-

licher Niederschlag ab. Es ist in Wasser wenig löslich, verliert bei 110° C. sein Wasser.

Aconitsaurer Kalk: $3CaO . C_{12}H_3O_9 + 6HO$, kommt in *Aconitum napellus* und anderen Pflanzen vor. Man gewinnt es leicht durch doppelte Zersetzung oder durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk. Im ersteren Falle erhält man es beim Abdampfen der Salzlösung in wasserhellen Säulen krystallisirt. Lässt man die durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk gewonnene Lösung bei sehr gelinder Wärme eindampfen, so kann sie Syrupconsistenz erlangen, ohne Anzeichen von Krystallisation. Ueberlässt man diesen Syrup der weiteren Verdunstung an der Luft, so bilden sich darin gelatinöse Erhöhungen, welche nach gänzlichem Eintrocknen brüchig werden und das Ansehen von arabischem Gummi haben. Fügt man aber der abdampfenden Salzlösung einige Krystalle von aconitsaurem Kalk hinzu, so scheidet sich das Salz in dem Maasse, als die Concentration zunimmt, in feinen Krystallen ab. Einmal krystallisirt, löst sich der aconitsaure Kalk schwer in Wasser (in etwa 100 Thln. von 15° C.). Er verliert bei 100° C. sein Krystallwasser nur unvollständig, vollkommen erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz anfängt, sich zu bräunen.

Aconitsaure Magnesia ist ein leicht lösliches Salz, es kommt im Safte von *Equisetum hiemale* vor.

Aconitsaures Eisenoxyd fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid als röthliche gallertartige Flocken nieder.

Aconitsaures Manganoxydul: $3MnO . C_{12}H_3O_4 + 12HO$. Die durch längeres Stehen der Säure mit kohlensaurem Manganoxydul erhaltene Salzlösung krystallisirt anfangs schwierig. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man das Salz beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in kleinen durchsichtigen rosenrothen Octaëdern. Es ist luftbeständig, in kaltem Wasser nur wenig löslich. Bei Siedhitze trübt sich die Lösung, wenn man nicht vorher etwas freie Säure zugefügt hat. Es verliert sein Krystallwasser schon unter 100° C.

Aconitsaures Bleioxyd: $3PbO . C_{12}H_3O_9 + 3HO$, fällt beim Vermischen der freien Säure oder des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisser, flockiger, amorpher Niederschlag zu Boden. Es ist selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich, verliert bei 140° C. sein Wasser.

Aconitsaures Kupferoxyd setzt sich aus der schön grünen Lösung, welche man durch Digeriren von Aconitsäure mit überschüssigem Kupferoxyd erhält, beim Verdampfen als blaugrüne, hernach schwer wieder lösliche Masse ab.

Aconitsaures Quecksilberoxyd scheidet sich aus der Lösung des Oxyds in der warmen wässrigen Säure beim Abdampfen als neutrales, schwer lösliches Pulver aus, zersetzt sich beim längeren Kochen unter grauer Färbung. — Das Quecksilberoxydulsalz ist ein weisser Niederschlag.

Aconitsaures Silberoxyd: $3\,AgO.C_{12}H_3O_9$, ist ein weisses, in Wasser wenig lösliches Pulver, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd nieder; färbt sich am Lichte, wird beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von reducirtem Silber zersetzt. Dabei entsteht das Silbersalz einer neuen nicht weiter untersuchten Säure. Das trockne Salz lässt sich auf 150°C. erhitzen, ohne verändert zu werden. Bei stärkerem Erhitzen verpufft es heftig unter Ausstossung brauner Dämpfe.

Aconitsaures Aethyloxyd: $3\,C_4H_5O.C_{12}H_3O_9$. Man erhält dasselbe, nach Crasso, durch Auflösen der Säure in der fünffachen Menge absoluten Alkohols, Sättigen der Lösung mit trocknem Salzsäuregas und Fällen mit Wasser. Es scheidet sich als farbloses Oel von gewürzhaftem, dem Calmusöl ähnlichem Geruch und sehr bitterem Geschmack ab. Es hat 1,074 specif. Gewicht, siedet bei 236°C. Ueber den Siedepunkt erhitzt, erleidet es eine theilweise Zersetzung unter Ausgabe von dicken weissen Nebeln und mit Hinterlassung einer schwarzen fettigen Masse.

Chelidonsäure.

Sie ist 1838 von Probst[1]) im *Chelidonium majus* entdeckt, später von Lerch[2]) näher untersucht.

Zusammensetzung: $3\,HO.C_{14}HO_9 = 3\,HO.(C_8H)''' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_3$.

Die Chelidonsäure krystallisirt bei langsamer Verdunstung ihrer wässrigen Lösung an der Luft in ziemlich langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln mit 3 Atomen Krystallwasser, beim raschen Abkühlen der kochend heissen Lösung in feinen kleinen verfilzten Nadeln mit 2 Atomen Krystallwasser, durch deren Menge die Flüssigkeit fast ganz gesteht. Beide Verbindungen verlieren alles Krystallwasser unter Verwitterung schon an der Luft, schneller noch über Schwefelsäure oder bei 100°C.

Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer, löst sich wenig leicht in kaltem (in 166 Thln. von 8°C.), leicht in (26 Thln.) siedendem Wasser. Von Alkohol bedarf sie etwa 700 Thle. von 20°C. zur Lösung. Auch in Säuren ist sie nicht viel löslicher, als in Wasser.

Die Chelidonsäure findet sich im *Chelidonium majus* in allen Theilen der Pflanze in verhältnissmässig geringer Menge, neben Aepfelsäure und einer andern Säure, vielleicht Fumarsäure, grösstentheils an Kali gebunden. Die Pflanze ist daran am reichsten in der Blüthezeit. Man verwendet zu ihrer Darstellung vorzugsweise das Kraut.

Der daraus durch Pressen gewonnene Saft wird durch Kochen coagulirt, filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure in hinreichender

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 29, S. 116. — [2]) Daselbst Bd. 57, S. 273.

Menge angesäuert und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Die Menge Salpetersäure muss gross genug sein, um alles äpfelsaure Bleioxyd in Lösung zu erhalten; ist dieselbe zu gross, so bleibt auch das chelidonsaure Bleioxyd gelöst. Nach Hutstein[1]) soll man auf ein Pfund des ausgepressten Saftes 2,6 Gramme Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht nehmen und dann so viel salpetersaures Bleioxyd hinzufügen, bis dasselbe keinen Niederschlag mehr erzeugt.

Der aus chelidonsaurem Bleioxyd und chelidonsaurem Kalk bestehende Niederschlag wird auf einem Leinwandfilter gesammelt und dann am besten mit Fünffach-Schwefelcalcium zersetzt, oder durch mehrtägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die in Wasser suspendirte Masse und nachherige Neutralisation mit Kreide in das Kalksalz verwandelt. Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Lösung des Kalksalzes wird mit etwas Thierkohle behandelt und bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft. Nach dem Erkalten ist der grösste Theil desselben in weissen seideglänzenden Nadeln auskrystallisirt.

Um daraus die reine Säure darzustellen, ist es am besten, durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak das Ammoniaksalz zu bereiten, und die kalt gesättigte Lösung des letzteren mit etwa dem doppelten Volumen mässig verdünnter Salzsäure zu mischen. Die Flüssigkeit gesteht dadurch zu einem Brei von Chelidonsäurekryställchen. Diese werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren vollends gereinigt.

Verwandlungen der Chelidonsäure. Die bei 100° C. getrocknete Säure verliert beim Erhitzen auf 150° C. noch etwas Wasser; bei 220° bis 225° C. tritt Zersetzung ein; sie wird dann weich wie ein Pflaster, färbt sich grauschwarz und entwickelt reine Kohlensäure. Aus der heissen wässrigen Lösung dieses Rückstandes krystallisirt eine andere neue Säure in harten, etwas gelblichen Krusten, von welcher zu vermuthen ist, dass sie die Zusammensetzung der Komensäure minus zwei Atome Sauerstoff hat, nämlich nach der Formel $2\,HO\,.\,(C_8\,H_2)'' \begin{bmatrix} C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \end{bmatrix} O_2$ zusammengesetzt ist. — An der Luft erhitzt, brennt die Chelidonsäure mit schwacher Verpuffung ab.

Die Chelidonsäure wird nicht wie die nahe verwandte Mekonsäure durch Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren zersetzt. Aus der heiss bereiteten Lösung in Salzsäure scheidet sie sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte ohne Veränderung gelöst, aber beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelblich, und es entweicht ein Gas; bis zum Kochen erhitzt, färbt sie sich schön purpurroth. Bei fortgesetztem Kochen wird das schöne Roth missfarbig, und zugleich entwickelt sich schweflige Säure.

Salpetersäurehydrat wirkt fast gar nicht auf Chelidonsäure ein, aber

[1]) Archiv d. Pharm. [3.] Bd. 65, S. 23; Chem. Centralbl. 1851, S. 400.

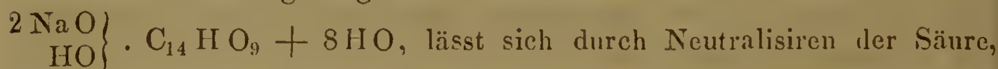
mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt sie unter Entbindung von Stickoxyd und Kohlensäure, und verwandelt sie in eine neue, nicht weiter untersuchte Säure. Oxalsäure scheint hierbei nicht zu entstehen.

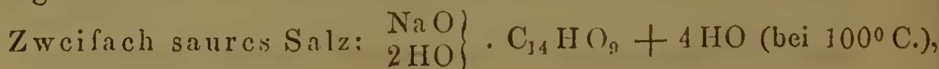
Chelidonsaure Salze. Die Chelidonsäure ist eine starke Säure; sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffgasentwickelung. Sie ist dreibasisch und bildet als solche drei Reihen von Salzen. Es ist bemerkenswerth, dass diese Salze ihr Krystallwasser sehr fest gebunden enthalten, und fast durchweg über 100° C. erhitzt werden können, ohne es zu verlieren. Das eine letzte Atom Krystallwasser geben nur sehr wenige Salze durch Erhitzen auf 200° C. ab. Die einfach sauren Salze sind die beständigsten, die zweifach sauren Salze gehen beim Umkrystallisiren leicht in einfach saure und übersaure Verbindungen über. Beide sind, wenn die Basen nicht gefärbt sind, farblos; dagegen besitzen die neutralen Salze durchweg eine schön citronengelbe Farbe. Sie theilen diese Eigenschaft mit den neutralen mekonsauren Salzen.

Chelidonsaures Kali. Die concentrirte wässrige Lösung des einfach sauren Salzes wird auf Zusatz von Aetzkali gelb, und gesteht zu einer gelben Krystallmasse von neutralem, chelidonsaurem Kali. Bei Anwendung einer alkoholischen Kalilösung erhält man es nach kurzer Zeit in bernsteingelben Krystallen, welche die Gefässwände bedecken. Sie backen beim Auswaschen mit warmem Alkohol zu einer weichen bernsteinfarbenen Masse zusammen. An der Luft verwittert das Salz, zieht Kohlensäure an, wird dann feucht und verliert die gelbe Farbe. Das reine gelbe Salz reagirt neutral; beim Stehen an der Luft nimmt es eine alkalische Reaction an in Folge der Bildung von kohlensaurem Kali. — Beim Kochen mit überschüssigem Aetzkali wird daraus Oxalsäure erzeugt.

Das einfach saure Salz wird durch Neutralisiren der Chelidonsäure mit kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in kleinen zu Flocken vereinigten Nädelchen, ist sehr leicht löslich in Wasser.

Chelidonsaures Natron. Das neutrale Salz verhält sich dem neutralen Kalisalze ganz gleich. — Das einfach saure Salz:


$\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + 8HO$, lässt sich durch Neutralisiren der Säure, oder durch Fällen des Kalksalzes mit kohlensaurem Natron leicht darstellen. Dabei ist ein Ueberschuss des kohlensauren Natrons zu vermeiden, damit sich nicht neutrales Salz bilde; auch müssen die Lösungen verdünnt sein, weil sich aus concentrirter Flüssigkeit leicht ein Doppelsalz absetzt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt schwer in regelmässigen Formen, und effloreseirt sehr leicht in feinen, seideglänzenden Nadeln. Es verliert bei 100° C. 5 Atome und zwischen 150° und 160° C. 2 weitere Atome Krystallwasser. Das letzte Atom ist ohne Zerstörung des Salzes nicht auszutreiben.


Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + 4HO$ (bei 100° C.),

wird durch Kochen der Lösung des einfach sauren Salzes mit der angemessenen Menge Chelidonsäure gewonnen, krystallisirt in feinen Nadeln, lässt sich durch Umkrystallisiren reinigen.

Ein übersaures Salz: $\left.\begin{matrix} NaO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + 3\,HO . C_{14}HO_9 + 5\,HO$ (bei 100° C.), erhält man durch Auflösen des einfach sauren Salzes in heisser Salzsäure; es krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln oder Schuppen, ist leicht löslich in Wasser und reagirt sauer.

Chelidonsaures Ammoniak. Die neutrale Verbindung ist nicht dargestellt. — Das einfach saure Salz: $\left.\begin{matrix} 2\,H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + 4\,HO$, erhält man leicht durch Fällen des Kalksalzes mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak bei Siedhitze. Es schiesst aus der klar filtrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung in sehr schönen, blendend weissen, seideglänzenden Nadeln an. Wird die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so verdickt sie sich mehr und mehr, und gesteht zuletzt zu einer durchsichtigen Masse. Seine Lösung reagirt neutral; wird aber das Salz öfters aufgelöst und die Lösung rasch eingedampft, so verliert es Ammoniak und wird sauer. Das trockne Salz verliert bei 100° C. kein Ammoniak, verwittert aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, und verliert bei 100° C. alles Krystallwasser. Ueber 160° C. schmilzt es, färbt sich bräunlich und giebt kohlensaures Ammoniak aus. Die zurückbleibende Masse enthält eine neue Säure.

Chelidonsaurer Baryt: $3\,BaO . C_{14}HO_9 + 6\,HO$ (bei 100° C.). Die wässrige Lösung des einfach sauren Kalksalzes mit Ammoniak versetzt und erwärmt, giebt eine gelbe Lösung von neutralem Kalksalz, woraus beim Vermischen mit Chlorbaryum das neutrale Barytsalz mit citronengelber Farbe niederfällt. Schnell abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, stellt es ein citronengelbes Pulver dar. Es ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Durch starke Säuren wird es zersetzt unter Bildung von übersaurem Salz. Es ist luftbeständig und zieht keine Kohlensäure an.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix} 2\,BaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + 2\,HO$ (bei 100° C.). Wird wässrige Chelidonsäurelösung nach und nach bis zur Neutralisation mit Barytwasser versetzt, so fällt das einfach saure Salz als krystallinischer Niederschlag zu Boden, und aus der Flüssigkeit setzt sich hernach noch mehr davon in harten durchscheinenden kleinen Kryställchen ab. Es ist in Wasser, auch heissem, ziemlich schwer löslich. Die Lösung reagirt neutral.

Das übersaure Salz: $\left.\begin{matrix} BaO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + 3\,HO . C_{14}HO_9 + 4\,HO$, wird aus der Auflösung des einfach sauren oder neutralen Salzes in heisser Salzsäure wie das entsprechende Natronsalz krystallisirt erhalten.

Chelidonsaurer Strontian. Das einfach saure Salz, durch Auf-

lösen von kohlensaurem Strontian in heisser wässriger Chelidonsäure erhalten, krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln aus, welche nach dem Trocknen wollig verfilzt erscheinen. Es bedarf 240 Thle. Wasser von 16° C. zur Lösung.

Chelidonsaurer Kalk: $3 CaO . C_{14} H O_9 + 6 HO$ (bei 100° C.). Wird das krystallisirte einfach saure Salz mit Ammoniak gekocht, so wird es fast ohne Veränderung seiner Form gelb und in neutrales Salz umgewandelt. — In der kalten wässrigen Lösung des einfach sauren Salzes bewirkt Kalkwasser keine Veränderung, und nimmt die vorher neutrale Flüssigkeit eine alkalische Reaction an. Erhitzt man sie hernach zum Kochen, so wird sie gelb, verliert ihre alkalische Reaction und setzt das nun gebildete neutrale Salz als gelben Niederschlag ab. Es ist schwer, denselben auf diese Weise ganz frei von kohlensaurem Kalk zu erhalten. Reiner und leichter erhält man es durch Fällen des mit Ammoniak versetzten einfach sauren Natronsalzes mit Chlorcalcium.

Im trocknen Zustande ist das Salz ein amorphes gelbes, sehr zart, wie Stärke sich anfühlendes Pulver und zeigt unter dem Mikroskop auch die Form der Stärkemehlkügelchen. Es ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix} 2 CaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14} H O_9 + 6 HO$. Seine Darstellung aus dem Saft von Chelidonium ist schon S. 645 beschrieben. Man erhält es direct durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt in blendend weissen, seideglänzenden kleinen Prismen, ist in kaltem Wasser etwas schwer, in heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Lösung reagirt neutral. Es ist luftbeständig und behält auch bei 100° C. sein Krystallwasser zurück. Bei 150° C. verliert es 5 Atome Wasser, bei 200° C. auch das sechste Atom.

Chelidonsaurer Kali-Kalk: $\left.\begin{matrix} 2 KO \\ CaO \end{matrix}\right\} . C_{14} H O_9 + x HO$. Beim Vermischen der wässrigen, nicht zu verdünnten Lösung des einfach sauren Kalksalzes mit so viel kohlensaurem Kali, als gerade hinreichen würde, allen Kalk zu fällen, wird nur die Hälfte des Kalks ausgeschieden, und es entsteht jenes Doppelsalz. Bei Anwendung stark verdünnter Lösungen fällt in der Kälte aller Kalk nieder.

Chelidonsaures Eisenoxyd: $Fe_2 O_3 . C_{14} H O_9 + HO$, fällt beim Vermischen des einfach sauren Natronsalzes mit Eisenchlorid als schmutzig gelber Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser fast unlöslich, aber löslich in Säuren und in überschüssigem Eisenchlorid. Seine Lösung in Eisenchlorid ist hellgelb, wird aber nach einiger Zeit dunkler, später dunkel schwarzbraun und undurchsichtig. Nach noch längerer Zeit verliert sich diese dunkle Farbe, und die Flüssigkeit wird zuletzt wieder gelb, fast farblos. Beim Erhitzen erfolgt dieser Farbenwechsel schneller.

Chelidonsaures Bleioxyd: $3\,PbO \,.\, C_{14}HO_9 + 3\,HO$. Dieses gelbe Salz bildet sich aus dem weissen einfach sauren Salz durch Behandeln mit Ammoniak, auch durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd zu einer Auflösung des einfach sauren Kalksalzes. Geschieht dies in der Kälte, so fällt das neutrale Bleisalz als gelblich weisser, flockiger Niederschlag mit 3 Atomen Wasser zu Boden. Das aus den heissen Lösungen niederfallende Salz ist tief gelb und enthält nur ein Atom Wasser.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,PbO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + 2\,HO$ (bei 100° C.), erhält man durch Vermischen verdünnter Lösungen von einfach saurem, chelidonsaurem Kalk und salpetersaurem Bleioxyd. Die Flüssigkeit trübt sich durch Ausscheidung kleiner stark glänzender Krystallschuppen oder feiner glänzender Nadeln von jener Zusammensetzung, welche schnell zu Boden fallen und deren Menge rasch zunimmt. — Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in stark verdünnter Salpetersäure. Sein Krystallwasser geht erst bei 200° C. fort.

Das Kupfersalz krystallisirt beim langsamen Erkalten einer heissen Mischung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einfach saurem chelidonsaurem Natron in ansehnlichen grasgrünen Säulen. Es ist in Wasser schwer löslich.

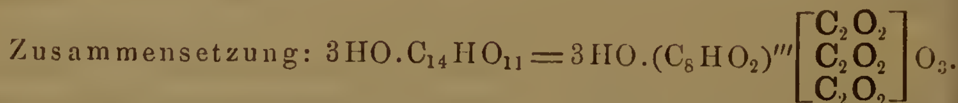
Chelidonsaures Silberoxyd: $3\,AgO \,.\, C_{14}HO_9 + HO$, wird wie das neutrale Bleisalz dargestellt. Das schön citronengelbe Salz zerlegt sich leicht schon in der Kälte während des Filtrirens, und färbt sich schmutzig grün. Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wird es durch die ganze Masse gelbbraun, und löst sich dann in Ammoniak nicht mehr vollständig auf.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2\,AgO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + HO$, kann durch Auflösen von Silberoxyd in wässriger Chelidonsäure erhalten werden. Besser stellt man es durch Fällen des einfach sauren Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd dar. Der Niederschlag löst sich beim Kochen auf, und beim Erkalten krystallisirt das Salz in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, dem essigsauren Silberoxyd ähnlich. Es ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. In Alkohol ist es unlöslich. Es ist luftbeständig und erträgt eine Temperatur von 130° C., ohne verändert zu werden. Erst bei 140° bis 150° C. zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung.

Chelidonsaures Kalk-Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}2\,AgO\\CaO\end{matrix}\right\} . C_{14}HO_9 + HO$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und von mit Ammoniak versetztem, einfach saurem chelidonsaurem Kalk mit hellgelber Farbe nieder. Es wird beim Trocknen wenig verändert und erst nach längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

Mekonsäure.

Ist auch Opiumsäure oder Mohnsäure genannt. Sie kommt im Opium an Morphin gebunden vor, und wurde mit diesem zugleich von Serturner entdeckt. Sie ist später von Robiquet und von Liebig genauer untersucht, welcher Letztere ihre Natur als dreibasische Säure zuerst erkannte.



Zusammensetzung: $3HO.C_{14}HO_{11} = 3HO.(C_8HO_2)''' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_3$.

Dieser Zusammensetzung nach kann sie als Oxychelidonsäure gelten.

Die Mekonsäure [1]) krystallisirt in weissen glimmerartigen Schuppen oder bei der Krystallisation grösserer Mengen in rhombischen Säulen mit stark abgestumpften scharfen Seitenkanten. Diese Krystalle enthalten 6 Atome Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen, mit Hinterlassung einer weissen undurchsichtigen verwitterten Masse. Sie schmeckt und reagirt sauer, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem (4 Thln.) Wasser. Auch von Alkohol wird sie leicht, weniger gut von gewöhnlichem Aether, und wenig von absolutem Aether gelöst.

Sie theilt mit der Komensäure die Eigenschaft, Eisenoxydsalze intensiv blutroth zu färben. Die Farbe gleicht der von Schwefelcyaneisen; auch wird sie wie die des Schwefelcyaneisens nicht durch verdünnte Säuren, noch durch Kochen zerstört.

Zur Darstellung der Mekonsäure aus dem Opium hat Robiquet folgende Vorschrift gegeben. Man zerschneidet das Opium in dünne Scheiben, extrahirt diese wiederholt mit Wasser von 38° C. und dampft die Flüssigkeit unter Zusatz von gröblich gepulvertem Marmor ein. Wenn sie Syrupconsistenz erlangt hat, wird sie mit einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium im Ueberschuss vermischt, damit ausgekocht und von den Marmorstücken abgegossen. Beim Erkalten setzt sich mekonsaurer Kalk desto vollständiger ab, je concentrirter die Lösung ist. Man rührt die Masse hernach mit etwas kaltem Wasser an, filtrirt und presst den Niederschlag aus. — Das Filtrat enthält das Morphin.

Diesen rohen mekonsauren Kalk vertheilt man, nach Gregory, in der zwanzigfachen Menge nicht ganz zum Sieden erhitzten Wassers, und fügt unter Umrühren 3 Thle. Salzsäure zu. Kochen muss möglichst vermieden werden, weil die Mekonsäure bei Siedhitze des Wassers leicht in Kohlensäure und Komensäure zerfällt. Beim Erkalten krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk aus. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit der gleichen Menge heissen Wassers und Salzsäure eben so wie vorhin be-

---

[1]) Robiquet, Annalen der Chemie Bd. 5, S. 90. — Liebig, daselbst, Bd. 7, S. 237 u. Bd. 26, S. 113. — Gregory, daselbst, Bd. 24, S. 43. — Stenhouse, daselbst, Bd. 51, S. 231. — How, daselbst, Bd. 83, S. 350.

handelt, worauf beim Erkalten Mekonsäure niederfällt. Dieselbe ist jedoch gefärbt und noch etwas kalkhaltig. Sie wird deshalb nochmals in etwa der sechzehnfachen Menge Wasser und 2 Thln. Salzsäure wie zuvor behandelt, dann, nachdem sie wieder auskrystallisirt ist, zur Entfärbung an Kali gebunden, und aus dem krystallisirten Kalisalz durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure abgeschieden.

Statt des Kalis bedient man sich zur Reinigung, nach How, besser des Ammoniaks. Die rohe vom Kalk, wie angegeben, möglichst befreite Mekonsäure wird mit dem doppelten Gewicht Wasser in einem Wasserbade unter stetem Umrühren erhitzt, bis unter Zusatz von Ammoniak vollständige Lösung eingetreten ist. Da das mekonsaure Ammoniak in heissem Wasser sehr leicht löslich ist, so gesteht die Lösung beim Erkalten zu einer festen Masse. Die schwarze Mutterlauge wird durch starkes Auspressen entfernt, und das Salz zwei- bis dreimal in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, wobei jedesmal die Mutterlauge von dem wieder krystallisirten Salz abgepresst wird.

Man erhält so ein vollkommen weisses Ammoniaksalz, aus dessen Lösung in heissem Wasser nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Mekonsäure in farblosen glänzenden Blättchen auskrystallisirt. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser wird sie vollends gereinigt.

Verwandlungen der Mekonsäure. Die Mekonsäure ist eine sehr unbeständige Säure, und vor allen anderen dreibasischen Säuren durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, womit sie in Kohlensäure und eine zweibasische Säure, die Komensäure (s. d. S. 589), zerfällt. Diese Umwandlung geschieht schon beim Kochen ihrer wässrigen, noch leichter beim Sieden der salzsauren Lösung.

Sie erleidet dieselbe Zersetzung im festen Zustande beim Erhitzen über 200° C. Die trockne Mekonsäure schmilzt zwischen 150° und 200° C., und verwandelt sich später unter Aufschäumen in braune Komensäure. Wenn die Temperatur höher steigt, zerfällt diese weiter in Pyrokomensäure, Kohlensäure, Essigsäure und ein braunes brenzliches Oel. Zuletzt hinterbleibt eine leicht verbrennliche Kohle.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt sie mit gelber Flamme.

Concentrirte kochende Kalilauge zersetzt die Mekonsäure unter Bildung von Oxalsäure, Kohlensäure und einer braunen humusartigen Materie.

Ammoniak verwandelt sie bei längerem Kochen in die S. 596 beschriebene Amidokomansäure.

Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, und erzeugt daraus eine reichliche Menge Oxalsäure.

Bromwasser, auf gepulverte Mekonsäure gegossen, bewirkt eine lebhafte Kohlensäureentbindung und Umwandlung derselben in Bromkomensäure.

Mekonsaure Salze. Sie sind meist krystallisirbar, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Mekonsäure wird aus ihren Salzen durch Essigsäure nicht gefällt. Die beständigsten sind die einfach sauren Salze; dieselben reagiren neutral, die zweifach sauren Salze haben saure Eigenschaften.

Mekonsaures Kali. Das neutrale Salz ist gelb; man erhält es durch Zusatz von Kalilauge zu der einfach sauren Verbindung. — Das einfach saure Salz krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln; ist in 2 Thln. kalten Wassers löslich. — Das zweifach saure Salz entsteht durch allmäliges Eintragen von Kalilauge in wässrige Mekonsäure. Es ist schwer löslich, und scheidet sich sofort aus. Man gewinnt es auch durch Zusatz von wenig Salzsäure zur Lösung des einfach sauren Salzes.

Mekonsaures Natron. Das einfach saure Salz krystallisirt in feinen Nadeln mit Krystallwasser, ist in 5 Thln. Wasser löslich. — Das zweifach saure Salz bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystallkörner.

Mekonsaures Ammoniak. Das neutrale Salz ist nicht bekannt. — Das einfach saure Salz: $\left.\begin{matrix}2\,H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}\,H\,O_{11} + x\,HO$, erhält man, wie S. 651 angegeben, durch Neutralisiren der heissen wässrigen Mekonsäure mit Ammoniak und Umkrystallisiren der beim Erkalten erstarrten ausgepressten Krystallmasse. Es setzt sich aus mässig verdünnter Lösung beim ruhigen Stehen in Gruppen strahlenförmig geordneter, feiner seideglänzender Nadeln ab, mit wechselnden Mengen Krystallwasser.

Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\2\,HO\end{matrix}\right\} . C_{14}\,H\,O_{11} + 2\,HO$. Man gewinnt es, nach How, durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des einfach sauren Salzes. Es scheidet sich dann bald am Rande des Gefässes in harten Krystallkörnern ab. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es mikroskopische, concentrisch gruppirte kurze Nadeln. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Mekonsaurer Baryt setzt sich beim Vermischen der wässrigen Mekonsäure mit überschüssigem Barytwasser als hellgelber voluminöser Niederschlag ab, ist unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure.

Mekonsaurer Kalk. Die wässrige Säure erzeugt beim Vermischen mit überschüssigem Kalkwasser weisse, in Essigsäure lösliche Flocken der neutralen Verbindung.

Das einfach saure Salz: $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}\,H\,O_{11} + 2\,HO$. fällt beim Vermischen der mit Ammoniak übersättigten Lösung des einfach sauren Kalisalzes mit Chlorcalcium als gelblicher gallertartiger Niederschlag zu Boden.

Zweifach saures Salz: $\left.\begin{matrix}CaO\\2HO\end{matrix}\right\} . C_{14} H O_{11} + 2HO$, setzt sich nach dem Vermischen der wässrigen Säure mit Chlorcalcium beim Umrühren, auch beim Vermischen der Lösung des einfach sauren oder neutralen Salzes mit Chlorcalcium als reichlicher Niederschlag ab, ist in Wasser sehr schwer löslich.

Mekonsaures Zinkoxyd. Das einfach saure Salz ist in Wasser unlöslich, fällt beim Vermischen des einfach sauren Kalisalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd mit weisser Farbe nieder. Es wird sehr wenig von Essigsäure, leicht von Salpetersäure gelöst.

Mekonsaures Eisenoxyd. Es wurde schon oben bemerkt, dass die Eisenoxydsalze von der Mekonsäure intensiv blutroth gefärbt werden. Wird eine absolut ätherische Lösung von Mekonsäure zu einer ätherischen Lösung von Eisenchlorid gebracht, so färbt sich die Mischung ebenfalls blutroth, und nach einigen Minuten setzt sich mekonsaures Eisenoxyd als rothbraune Flocken in Menge ab. War der Aether wasserhaltig, so entsteht kein Niederschlag. Aus der Zusammensetzung dieses Niederschlags lässt sich indess keine einfache Formel berechnen.

Mekonsaures Bleioxyd: $3PbO.C_{14}HO_{11} + 2HO$, entsteht nach Stenhouse durch Fällen von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit überschüssiger Mekonsäurelösung. Es ist ein weisser, flockiger Niederschlag mit einem schwachen Stich ins Gelbe, in kaltem und heissem Wasser unlöslich.

Beim Vermischen von mekonsaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd entstehen tief gelbe, basische Salze. Saure Bleisalze sind nicht dargestellt.

Mekonsaures Silberoxyd: $3AgO . C_{14} H O_{11}$ (bei 120° C.). Genau mit Ammoniak neutralisirte Mekonsäurelösung erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben breiartigen Niederschlag von obiger Zusammensetzung; die abfiltrirte Lösung reagirt sauer. Auch erhält man dasselbe durch wiederholtes Kochen des einfach sauren Salzes mit Wasser. Es ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Es verpufft beim Erhitzen.

Einfach saures Salz: $\left.\begin{matrix}2AgO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14} H O_{11}$, fällt beim Vermischen von wässriger Mekonsäure mit salpetersaurem Silberoxyd mit blendend weisser Farbe nieder, wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser in gelbes neutrales Salz und freie Säure zersetzt.

Mekonsaures Aethyloxyd. Der neutrale Aether mit 3 Atomen Aethyloxyd ist noch nicht dargestellt; How hat aber zwei saure Aether beschrieben, die Diäthermekonsäure: $\left.\begin{matrix}2C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14} H O_{11}$, und die zweibasische Aethermekonsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\} . C_{14} H O_{11}$. Beide bilden sich gleichzeitig durch Einleiten von trocknem salzsaurem Gas in eine abso-

lut alkoholische Lösung der Mekonsäure, bis sie stark raucht. Beim ruhigen Stehen dieser sauren Flüssigkeit scheidet sich nach kürzerer oder längerer Zeit die Einfach-Aethermekonsäure in federförmigen Krystallen aus. Wird die davon abfiltrirte Mutterlauge bei 100° C. eingedampft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, so hinterbleibt ein dickes Oel oder eine zähe Masse, welche beim Erkalten fest und krystallinisch wird. Dies ist unreine Diäthermekonsäure. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sie leicht rein erhalten. Diese Diäthermekonsäure: $\left.\begin{matrix} 2\,C_4\,H_5\,O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14}\,H\,O_{11}$, krystallisirt in langen, farblosen abgeplatteten Prismen; sie schmilzt unter siedendem Wasser und löst sich hernach auf, ist leicht löslich in Alkohol. Die trockne Säure schmilzt bei etwa 110° C. zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit. — Ihre wässrige Lösung coagulirt Eiweiss, reagirt sauer, zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen, und ertheilt Eisenoxydsalzen eine rothe Farbe.

Diäthermekonsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix} 2\,C_4\,H_5\,O \\ H_4\,NO \end{matrix}\right\} . C_{14}\,H\,O_{11}$, erhält man durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die fast absolut alkoholische Lösung der Diäthermekonsäure. Diese gesteht dabei zu einer ziemlich festen gelben Masse. Dieselbe wird ausgepresst und hernach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Ammoniaksalz setzt sich beim Erkalten in Büscheln von seideglänzenden gelben Nadeln ab. Es löst sich leicht in kaltem Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, woraus Säuren die Diäthermekonsäure unverändert niederschlagen.

In dieser wässrigen Lösung erzeugen die Chlorverbindungen von Baryum, Strontium und Calcium blassgelbe, gallertartige, in siedendem Wasser unlösliche Niederschläge, die sich aber leicht in überschüssigem Chlormetall lösen. Das auf ähnliche Weise dargestellte Magnesiasalz ist krystallinisch, das Bleisalz ein schwerer, gelblich weisser, das Kupfersalz ein grüner gelatinöser, das Silbersalz ein gelber gelatinöser Niederschlag.

Die Monoäthermekonsäure: $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5\,O \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . C_{14}\,H\,O_{11}$, welche sich aus der mit Salzsäure gesättigten absolut-alkoholischen Lösung der Mekonsäure beim Stehen in federförmigen Krystallen abscheidet, ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Sie krystallisirt daraus in glänzenden kleinen Nadeln, welche unter dem Mikroskop sich als quadratische Prismen zeigen. Sie ist in Wasser, Aether und gewöhnlichem Alkohol in der Wärme leicht löslich, weniger löslich in absolutem Alkohol. Sie schmilzt bei 158° C. zu einer durchsichtigen gelblichen Flüssigkeit, wobei sich zugleich ein aus stark glänzenden rhombischen Krystallen bestehendes Sublimat bildet. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, bringt Eiweiss zum Gerinnen, zersetzt kohlensaure Salze und färbt Eisenoxydsalze tief roth.

Die Monoäthermekonsäure ist eine zweibasische Säure. Die neutralen Salze sind schwer rein zu bekommen; sie werden durch überschüssige Basis leicht in Alkohol und mekonsaure Salze zerlegt. Die sauren Salze sind leicht krystallisirbar.

Neutraler äthermekonsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2BaO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_{11}$.

How hat dieses Salz einmal nach möglichst genauer Sättigung der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt beim Erkalten in kleinen kurzen, gelben Nadeln erhalten.

Saurer äthermekonsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ BaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_{11} + xHO$.

Kohlensaurer Baryt wird in kleinen Portionen zu Wasser gesetzt, worin sich feste Aethermekonsäure befindet. Letztere verschwindet dann unter Aufbrausen schnell, während eine geringe Menge eines unlöslichen Salzes ausgeschieden wird. Die gleich nach dem Aufhören des Aufbrausens abfiltrirte Flüssigkeit setzt im luftverdünnten Raume unter Entweichen von Kohlensäure zuerst eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Baryt ab. Nachdem sie davon abfiltrirt ist, krystallisirt beim weiteren Abdampfen im Vacuum oder bei gelinder Wärme obiges Salz in gelben glänzenden Rhomben aus. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches beim Trocknen fortgeht.

Saures äthermekonsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ AgO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_{11}$ $+ 2HO$ fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des vorigen Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd nieder, wird von siedendem Wasser gelöst, und setzt sich daraus beim Erkalten in Gruppen kleiner weisser glänzender Krystalle ab. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser, ist übrigens sehr beständig.

Das Bleisalz ist ein gelblich weisser, das Kupfersalz ein blassgrüner, das Eisenoxydsalz ein rothbrauner Niederschlag. Letzterer ist in überschüssigem Eisenchlorid mit dunkelrother Farbe leicht löslich.

Wird die warme wässrige oder alkoholische Lösung von Aethermekonsäure mit überschüssiger starker Ammoniakflüssigkeit versetzt, so erfüllt sie sich bald mit einer gelben gallertartigen Substanz, welche nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol an der Luft zu einer amorphen Masse eintrocknet. Aus der heissen wässrigen Lösung derselben fällt Salzsäure einen weissen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser sich als weisse krystallinische Kruste absetzt. Diese Substanz ist von How Mekonamidsäure genannt, jedoch offenbar nicht rein erhalten. Der gefundenen procentischen Zusammensetzung lässt sich keine brauchbare Formel anpassen.

Mekonäthermekonsäure: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2HO \end{matrix}\right\} . C_{14}HO_{11} + 3HO . C_{14}HO_{11}$.

Diese stabile Doppelsäure entsteht, wenn man bei obiger Darstellung der

Aethermekonsäure statt der absolut-alkoholischen Mekonsäurelösung eine solche in gewöhnlichemAlkohol mit Salzsäure sättigt; nachdem daraus die Monoäthermekonsäure umkrystallisirt ist, beginnt die Monoäthermekonsäure sich abzuscheiden. Sie ist wenig krystallinisch, und bidet nach wiederholtem Auflösen in wenig heissem Wasser ein amorphes weisses Pulver von obiger Zusammensetzung. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Die warme wässrige Lösung, mit Ammoniak gesättigt, wird gelb, scheidet aber nicht wie die Lösung der Aethermekonsäure den gelben gallertartigen Körper ab. Durch Basen wird sie leicht und leichter als die Aethermekonsäure in Mekonsäure zersetzt.

Im Anschluss an die bereits beschriebenen Carbonsäuren sollen hier noch einige andere Säuren abgehandelt werden, welche wegen mangelhafter oder wenigstens zweifelhafter Kenntniss ihrer näheren Bestandtheile eine passende Stelle unter jenen nicht gefunden haben.

Von diesen gehört zudem die Oxalsäure — wahrscheinlich auch die Mellithsäure und mehrere der aus dem Kohlenoxyd-Kalium sich ableitenden Verbindungen — überhaupt gar nicht zu den Carbonsäuren, sondern ist eine besondere niedere Oxydationsstufe des Kohlensäuredoppelradicals und steht zur hypothetischen Dicarbonsäure in ähnlicher Beziehung, wie das Kohlenoxyd zur Kohlensäure.

Chinasäure.

Die Chinasäure ist eine im Pflanzenreich, wie es scheint, sehr verbreitete Säure, und findet sich besonders häufig in den Pflanzen aus der Familie der Ericineen. Sie kommt in allen echten Chinarinden an Kalk und organische Basen gebunden vor; sie ist darin schon 1790 von Chr. Hofmann in Leer gefunden und als eigenthümliche Säure erkannt. Sie wurde später 1806 von Vauquelin, hernach von Henry und Plisson näher untersucht. Ihre Zusammensetzung wurde noch viel später erst von Liebig[1]) festgestellt. — In neuerer Zeit ist die Chinasäure von Zwenger und Siebert[2]) im Kraute der Heidelbeeren (im Mai gesammelt) sowie in den Kaffeebohnen gefunden.

Zusammensetzung: $HO.C_{14}H_{11}O_{11} = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_7\\(HO_2)_4\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$ (?).

Wie letztere Formel ausspricht, kann man die Chinasäure als Oxyverbindung der noch unbekannten Säure: $HO.(C_{12}H_{11})[C_2O_2]O$ betrachten, welche in die Acrylsäurereihe gehören würde. Wirklich giebt sie die

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 6, S. 14. — [2]) Daselbst Bd. 115, S. 108 und Supplement I. (1861) S. 77.

8 Atome Sauerstoff, welche sie im Radical enthält, an reducirend wirkende Körper sehr leicht ab, aber gleichzeitig verliert sie, wenigstens unter dem Einfluss von Jodwasserstoff, auch noch sechs Wasserstoffatome, so dass statt jener Säure Benzoësäure resultirt.

Die Chinasäure [1]) krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen, schiefen, rhombischen Säulen, welche bei oberflächlicher Betrachtung mit den Weinsäurekrystallen einige Aehnlichkeit zeigen. Von den Seitenflächen sind zwei oft so gross, dass die Krystalle Tafelform erhalten. Sie sind in der Richtung dieser breiten Flächen deutlich spaltbar. — Sie hat einen starken, rein sauren Geschmack, ist leicht in Wasser und wässrigem Alkohol löslich, schwer löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Sie bedarf von kaltem Wasser etwa $2^1/_2$ Thle., viel weniger von heissem Wasser zur Lösung. Die wässrige, besonders die kalt bereitete Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. — Sie schmilzt bei 161,6 C. corrigirt Hesse, (bei 150° C. nicht corrigirt Woskresensky) unter Verlust von 5 bis 10 Procent Wasser zu einem klaren Liquidum, welches amorph und durchsichtig erstarrt. Sie ist nicht flüchtig und erleidet daher bei stärkerem Erhitzen Zersetzung.

Zur Darstellung der Chinasäure dient am besten der käuflich zu habende chinasaure Kalk, welcher in den Chininfabriken als Nebenproduct gewonnen wird. Man zieht daselbst die Chinarinde mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt aus dieser sauren Lösung das Chinin und Cinchonin durch Kalkmilch. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält den chinasauren Kalk. Man dampft dieselbe im Wasserbad zur Trockne ein, zieht die löslichen Beimengungen mit Alkohol aus, löst das Zurückbleibende wieder in Wasser auf, und entfärbt mit Thierkohle. Aus dem klaren Filtrat krystallisirt nach dem Eindampfen der chinasaure Kalk aus.

Aus dem Heidelbeerkraut gewinnt man nach Zwenger den chinasauren Kalk durch Auskochen der im Mai gesammelten frischen Pflanze mit Wasser unter Zusatz von Kalkmilch, Eindampfen der abgepressten Flüssigkeit und Fällen der concentrirten Salzlösung mit Alkohol. Der entstandene klebrige Niederschlag wird sogleich in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Essigsäure angesäuert und zur Ausfällung der Farbestoffe und anderer Unreinigkeiten mit neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt. Aus dem durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreiten Filtrat gewinnt man, nachdem es zur Syrupsconsistenz eingedampft ist, bei mehrtägigem Stehen chinasauren Kalk in reichlicher Menge auskrystallisirt. Das Salz ist nach wiederholtem Umkrystallisiren rein.

Aus dem chinasauren Kalk gewinnt man die Chinasäure durch Vermischen der Lösung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure, Ab-

---

[1]) Baup, Annalen der Chemie Bd. 6, S. 1. — Woskresensky, daselbst Bd. 27, S. 257. — Hesse, daselbst Bd. 110, S. 333 und Bd. 114, S. 292. — Clemm, daselbst Bd. 110, S. 345.

dampfen der vom schwefelsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit im Wasserbade und Behandeln des syrupartigen Rückstandes mit gewöhnlichem Alkohol. Sie setzt sich aus dieser alkoholischen Lösung beim Verdunsten in Krystallen ab. — Statt der Schwefelsäure wendet man vielleicht noch zweckmässiger Oxalsäure zur Zersetzung des Kalksalzes an, oder man fällt, wenn das Kalksalz noch chinasaures Kali oder andere chinasaure Salze beigemengt enthält, die Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd, und versetzt das präcipitirte, gut ausgewaschene, basisch chinasaure Bleioxyd, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Säurelösung verdampft man zunächst im Wasserbade und überlässt sie hernach der freiwilligen Verdunstung. — Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Chinasäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser meist ganz rein.

Verwandlungen der Chinasäure. Beim Erhitzen auf 160° C. bis 165° C. schmilzt die Chinasäure unter Ausgabe von 2 At. (gegen 10 Proc.) Wasser zu einer beim Erkalten amorph erstarrenden, klaren. Flüssigkeit. Diese durchsichtige feste Masse wird an feuchter Luft pechartig weich, und beim Uebergiessen mit Wasser sondern sich nach kurzer Zeit sauer reagirende Krystalle aus von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}O_{10}$ (Hesse [1]). Man gewinnt diese Krystalle nach Hesse sehr schön, wenn man Chinasäure auf 250° C. erhitzt, wobei sie sich bräunt, und die erkaltete Masse in kochendem Alkohol löst. Aus der braunen Lösung scheidet sich zuerst eine braune zähe Masse in unbedeutender Menge ab; beim freiwilligen Verdunsten der davon getrennten Flüssigkeit krystallisirt hernach jene Verbindung in salmiakähnlichen Gruppen aus. Sie wird durch Krystallisiren aus Wasser farblos erhalten. Hesse hat dieselbe Chinid genannt. — Dieses Chinid, $C_{14}H_{10}O_{10}$, löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, weniger leicht in verdünntem Alkohol. Es reagirt sauer, ohne mit Basen Salze zu geben. Seine Lösung bewirkt in Eisenchlorid keine Färbung, die Mutterlauge jedoch, woraus es krystallisirte, erzeugt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

Bei stärkerem Erhitzen geräth die Chinasäure, wenn sie die Temperatur von 280° C. erreicht hat, unter starker Bräunung ins Kochen. wobei zuerst Wasser und ein mit bläulicher Flamme verbrennendes Gas auftreten, später geht ein Gemenge von Benzoësäure, farblosem Hydrochinon, salicyliger Säure, Benzol und Phenyloxydhydrat über. Der Rückstand in der Retorte wird zuletzt braunschwarz und bläht sich so stark auf, dass die Operation nicht bis zu Ende getrieben werden kann (Wöhler [2]).

Concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure verwandelt die Chinasäure, wenn man die Mischung beider in einer hermetisch ver-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 110, S. 335 und Bd. 114, S. 335. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 51, S. 146.

schlossenen Glasröhre 2 bis 3 Stunden auf 120° C. erhitzt, vollständig in Benzoësäure. Die nämliche Reduction bewirkt noch leichter Zweifach-Jodphosphor, wenn man denselben mit syrupartiger wässriger Chinasäurelösung in einer Retorte übergiesst, und dann gelinde erwärmt. Es erfolgt alsbald eine heftige Reaction, wobei die Temperatur bis auf 140° C. steigt, und Ströme von Jodwasserstoffsäure entweichen. Aus der nach dem Erkalten fettartigen, krystallinischen Masse lässt sich, nachdem man sie mit wenig Wasser angerührt hat, die Benzoësäure leicht durch Aether ausziehen (Lautemann [1]).

Salpetersäure bewirkt eine tief eingreifende Zersetzung der Chinasäure und oxydirt sie schliesslich zu Oxalsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Chinasäure unter Entwickelung von Kohlenoxydgas auf und erzeugt damit die von Hesse Disulfohydrochinonsäure genannte Verbindung: $2\,HO.(C_{12}H_4O_4)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, welche später unter den organischen Schwefelsäuren, resp. unter den Disulfosäuren beschrieben werden soll.

Durch ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure wird die Chinasäure zu Chinon (s. d. Bd. II, S. 455) und Ameisensäure oxydirt.

Bleisuperoxyd, fein gepulvert in wässrige Chinasäurelösung eingetragen, bewirkt fast augenblicklich Zersetzung derselben unter Kohlensäureentwickelung, und Bildung von Hydrochinon (Hesse).

Phosphorsäure löst bei einiger Verdünnung die Chinasäure unverändert auf. Beim Abdampfen derselben erfolgt, nachdem sie eine gewisse Concentration erlangt hat, lebhafte Gasentwickelung, während die Masse sich braun färbt. Bei nachheriger Verdünnung mit Wasser scheidet sich in nicht unbeträchtlicher Menge eine braune Substanz ab, und die Lösung enthält eine Säure, deren Kalksalz in Wasser löslich ist. Hesse vermuthet, dass sie nach der Formel $HO.C_{12}H_6PO_9$ zusammengesetzt sei, und nennt sie Phosphorhydrochinonsäure.

Die wässrige Lösung dieses Kalksalzes setzt beim längeren Stehen oder Eindampfen phosphorsauren Kalk ab, nimmt dabei eine saure Reaction an und enthält dann Hydrochinon. — Essigsaures Bleioxyd bringt in der Lösung des Kalksalzes einen weissen amorphen Niederschlag hervor, welcher sich beim Trocknen über Schwefelsäure etwas schwärzt und Chinon entwickelt (Hesse).

Chlor zersetzt die Chinasäure, wenn man sie mit einer Mischung von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, und erzeugt daraus verschiedene Chlorchinone (s. B. I, S. 458), Kohlensäure, Ameisensäure und fünffach gechlortes Aceton [2]) (Städeler). — Aehnlich verhält sich die Cinasäure bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (Städeler [3]).

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 125, S. 9. — [2]) Daselbst Bd. 69, S. 300. — [3]) Daselbst Bd. 111, S. 294.

Brom verwandelt die Chinasäure, wenn man ihre wässrige Lösung in kleinen Portionen damit versetzt, ohne Gasentwickelung in Carbohydrochinonsäure (Hesse).

Beim Durchgang durch den Thierkörper wird die Chinasäure, wenn man das Kalksalz in mässigen Dosen eingiebt, vollständig in Hippursäure umgewandelt (Lautemann[1]).

Chinasaure Salze. Die Chinasäure ist eine einbasische Säure, als Oxysäure aber gleich der Salicylsäure, Gallussäure u. a. fähig, auch Wasserstoffatome des Radicals gegen Metalle und andere Radicale auszutauschen. Die Salze sind meist in Wasser löslich und durch Alkohol aus diesen Lösungen fällbar. Diese Niederschläge sind meist von klebriger Beschaffenheit. — Alle chinasauren Salze geben beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, dessen intensiver Geruch die Gegenwart sehr kleiner Mengen Chinasäure auf diese Weise zu erkennen giebt. — Sie sind von Baup[2]), Liebig[3]), Woskresensky[4]), Hesse[5]) und besonders von Clemm[6]) untersucht.

Chinasaures Kali ist zerfliesslich und noch nicht krystallisirt erhalten.

Chinasaures Natron: $NaO . C_{14}H_{11}O_{11} + 4HO$, wird leicht durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten; es setzt sich aus der concentrirten Lösung bei freiwilliger Verdunstung oft erst nach wochen- bis monatelangem Stehen in grossen, weissen, perlmutterglänzenden rhombischen Krystallen ab. Es schmilzt bei 100° C. zu einer klaren Masse und verliert dabei einen Theil seines Krystallwassers. Bei 190° C. hält es noch einen geringen Theil zurück.

Das Ammoniaksalz gleicht ganz dem Kalisalz und ist nur als Syrup erhalten worden.

Chinasaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_{11}O_{11} + 6HO$, erhält man leicht durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryt. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt daraus in regelmässigen Formen. Die Angaben über die Krystallform variiren. Clemm hat keine deutliche Krystallation, sondern eine nur theilweise krystallinische Masse erhalten. Das Salz schmilzt bei 100° C. in seinem Krystallwasser.

Chinasaurer Strontian: $SrO . C_{14}H_{11}O_{11} + nHO$, krystallisirt leicht, aber mit verschiedenem Wassergehalt, und dann in verschiedenen Formen. Ein Salz mit 10 At. Krystallwasser krystallisirt in rhombischen, stark perlmutterglänzenden Blättchen. Ein Salz mit 15 At. Wasser bildet nadelförmige Krystallaggregate, die an der Luft rasch verwittern. — Beide erhält man bei freiwilligem Verdunsten concentrirter Lösnngen, deren Concentrationsgrade nur wenig verschieden sind.

Chinasaurer Kalk: $CaO . C_{14}H_{11}O_{11} + 10HO$, krystallisirt

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 125, S. 12. — [2]) Daselbst Bd. 6, S. 1 ff. — [3]) Daselbst Bd. 6, S. 14 ff. — [4]) Daselbst Bd. 27, S. 257. — [5]) Daselbst Bd. 110, S. 333. — [6]) Daselbst Bd. 110, S. 345.

leicht in rhombischen Blättchen, deren spitze Winkel meist abgestumpft sind. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft, gewinnen aber Perlmutterglanz (Clemm). Nach Hesse verliert das Salz 1 At. Wasser und darüber sehr leicht an der Luft, 7 At. in Exsiccator über Schwefelsäure, alle 10 At. bei 120° C. Es kann dann weiter auf 200° C. erhitzt werden, ohne sich zu bräunen.

Wird das krystallisirte Salz rasch auf 100° C. erhitzt, so schmilzt es in seinem Krystallwasser. — Es ist in 6 Thln. Wasser von 16° C. löslich, in Alkohol fast unlöslich.

Ueber die Darstellung des chinasauren Kalks ist bereits S. 657 gesprochen.

Chinasaure Magnesia: $MgO . C_{14}H_{11}O_{11} + 6HO$, krystallisirt ziemlich leicht in weissen, fasrigen Warzen, verliert sein Krystallwasser bei 100° C. leicht, ohne zu schmelzen.

Chinasaures Eisenoxyd. Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt.

Ein basisches Salz: $Fe_2O_3 . 2 C_{14}H_{11}O_{11}$, erhielt Hesse durch rasches Abdampfen einer Mischung von Eisenchlorid und chinasaurem Kali. Dabei schieden sich unter Entwickelung von Salzsäure mikroskopische, chromoxydfarbene Blättchen in grosser Menge ab, welche von der heissen Mutterlauge getrennt, und mit kaltem Wasser abgewaschen, nach dem Trocknen bei 100° C. jene Zusammensetzung hatten. Es wird von kochendem Wasser und heisser Salzsäure, wie es scheint unter Zersetzung, gelöst. (Sollte das Salz nicht auch Kali enthalten haben?)

Chinasaures Manganoxydul: $MnO . C_{14}H_{11}O_{11}$, scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in krystallinischen, schwach rosenrothen Krusten ab. Es ist ziemlich schwerlöslich in Wasser, und bedarf davon etwa 200 Thle. von gewöhnlicher Temperatur. Es lässt sich ohne Veränderung auf 180° C. erhitzen.

Chinasaures Zinkoxyd: $ZnO . C_{14}H_{11}O_{11}$, gleicht sehr der Manganverbindung; die Krusten sind weiss, bei 180° C. unveränderlich.

Chinasaures Kobaltoxydul: $CoO . C_{14}H_{11}O_{11} + 5HO$, krystallisirt sehr schwierig, die dunkelrothe Lösung trocknet zu einem dicken Syrup ein. Derselbe muss wieder mit etwas Wasser verdünnt werden, um das Salz in kleinen, rothen Wärzchen auszuscheiden. Sobald diese Warzen nicht mehr von der Mutterlauge bedeckt sind, fangen sie an zu verwittern und sich heller zu färben. Im lufttrocknen, verwitterten Zustande enthält es noch 5 At. Krystallwasser, welche es beim Erhitzen auf 150° C. vollständig verliert. Es nimmt dabei eine schöne blaurothe Farbe an.

Chinasaures Nickeloxydul: $NiO . C_{14}H_{11}O_{11} + 5HO$, gleicht der Kobaltverbindung, nur haben Lösung und Krystallwarzen eine grüne Farbe.

Chinasaures Bleioxyd. Das neutrale Salz ist sehr leicht löslich, und krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in kleinen zarten

Nadeln. Fügt man der kochenden Lösung des neutralen Salzes einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sogleich ein weisser voluminöser, in kaltem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, welcher sehr grosse Neigung hat, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, und deshalb so schnell wie möglich mit kochendem Wasser ausgewaschen werden muss. Dieses Salz enthält nach Woskresensky eine bedeutende Menge Krystallwasser und besteht bei 200° C. aus $4\,PbO\,.\,C_{14}H_8O_8$. Wahrscheinlich hat es eine dem S. 257 beschriebenen bleisalicylsaurem Bleioxyd und dem tribleigallussaurem Bleioxyd (s. S. 296) entsprechende Zusammensetzung, und ist als tribleichinasaures Bleioxyd, $PbO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_8\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_{11}$, zu betrachten.

Chinasaures Kupferoxyd: $CuO\,.\,C_{14}H_{11}O_{11} + 5\,HO$, erhält man durch Auflösen von Kupferoxyd in etwas überschüssiger, warmer, wässriger Chinasäure, es krystallisirt beim Erkalten oder bei langsamer Verdunstung an der Luft in blassblauen schmalen Blättern. Es verwittert an der Luft unter Verlust von 2 At. Wasser, löst sich in 3 Thln. Wasser. In wässriger Lösung erfährt das Salz, besonders beim Erwärmen derselben, leicht eine Veränderung unter Abscheidung eines sogenannten basischen grünen Salzes, welches wahrscheinlich kupferchinasaures Kupferoxyd ist. Um dies zu verhüten, muss es aus chinasäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden.

Kupferchinasaures Kupferoxyd: $CuO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Cu\end{matrix}\right\}O_{11} + 4\,HO$. Dieses Salz wird gewöhnlich als basisches Salz betrachtet. Doch enthält es, wenn bei 128° C. die 4 At. Krystallwasser ausgetrieben sind, 1 At. Wasser weniger, als das eigentliche basische Salz haben müsste. Je weniger zu bezweifeln ist, dass die Chinasäure zu den Oxysäuren gehört, mit desto grösserer Sicherheit darf man dieses Salz im Sinne obiger Formel als ein solches neutrales Salz ansprechen, dessen Säure im Radical 1 At. Wasserstoff gegen 1 At. Kupfer ausgetauscht enthält, und welches sich dem S. 257 beschriebenen kupfersalicylsaurem Kupferoxyd anreiht.

Das kupferchinasaure Kupferoxyd wird in kleinen glänzenden, schön grünen Krystallen erhalten, wenn man verdünnte Chinasäurelösung mit Kupferoxyd im Ueberschuss kocht und heiss filtrirt, oder auch durch doppelte Zersetzung eines löslichen chinasauren Salzes mit essigsaurem Kupferoxyd, am besten nach Liebig durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit chinasaurem Baryt in geringem Ueberschuss, und Vermischen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung mit wenig Barytwasser. Es setzt sich dann beim Erkalten oder Eindampfen in kleinen aber regelmässigen grünen Krystallen ab. Es ist schwer löslich in Wasser, und bedarf davon 1200 Thle. von 18° C., weniger von siedendem Wasser. Im lufttrocknen Zustande hält es hartnäckig gegen 2 Proc. hygroskopisches Wasser zurück, wovon es sich durch Trocknen im Exsic-

cator befreien lässt. Es verliert sein Krystallwasser vollständig zwischen 120° und 130° C.

Chinasaures Cadmiumoxyd: $CdO . C_{14} H_{11} O_{11}$, gleicht sehr dem Zinksalze; es löst sich in ungefähr 230 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; verträgt Erhitzen auf 180° C. ohne Zersetzung.

Chinasaures Silberoxyd: $AgO . C_{14} H_{11} O_{11}$. Beim Vermischen eines chinasauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd färbt sich die Flüssigkeit bald schwarz und scheidet metallisches Silber als schwarzes Pulver aus. Man gewinnt das Silbersalz aber ziemlich leicht durch Behandlung von überschüssigem frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd mit verdünnter wässriger Chinasäure. Es setzt sich beim Verdunsten der abfiltrirten neutralen Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure im Dunkeln, in wasserfreien, sehr kleinen, warzenförmig gruppirten Krystallen ab, welche sich am Lichte leicht schwärzen.

Chinasaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{14} H_{11} O_{11}$. Man erhält es nach Hesse durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl in einem Kölbchen, welches mit einem Apparat verbunden ist, der das Zurückfliessen des Jodäthyls bewirkt. Die Mischung wird darin etwa eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, dann das überschüssige Jodäthyl abdestillirt, der Rückstand mit ganz absolutem Alkohol ausgezogen, und aus dem Filtrat der Alkohol verdampft. Der Chinasäureäther hinterbleibt als gelblich gefärbter, nach längerem Stehen unter dem Exsiccator zähflüssiger Syrup von schwach aromatischem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Er wird bei 50° C. dünnflüssig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, und wird durch Wasser allmälig zersetzt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verdampft ein grosser Theil unter Verbreitung eines weissen Rauches. Er geräth schon wenige Grade über 100° C. in starkes Schäumen, lässt sich bei 210° bis 250° C. im Kohlensäurestrom destilliren.

Carbohydrochinonsäure.

Mit diesem Namen hat Hesse [1]) das aus der Chinasäure durch Behandlung mit Brom erhaltene Product belegt, von der

Zusammensetzung: $C_{14} H_6 O_8 = HO . C_{14} H_5 O_7$ oder $2 HO . C_{14} H_4 O_6$. Sie ist isomer oder wahrscheinlich identisch mit der von Lautemann entdeckten Oxysalicylsäure [2]); identisch auch nach Lautemann mit der von Strecker [3]) Protocatechusäure genannten Verbindung, welche derselbe durch Schmelzen von Piperinsäure mit Kalihydrat erhalten hat.

Die reine Carbohydrochinonsäure krystallirt bald in garbenförmig gruppirten Nadeln, bald in rhombischen Blättchen, bald in Körnern.

[1]) Annalen der Chemie Bd. 112, S. 52 und Bd. 114, S. 293. — [2]) Daselbst Bd. 120, S. 311. — [3]) Daselbst Bd. 118, S. 280.

Die Nadeln sind meist farblos und bilden sich nur in einer concentrirten Lösung, verwandeln sich aber in die körnigen oder schuppigen Krystalle, welche anfänglich als Kerne in den Nadelbüscheln erscheinen. Bei dieser Umwandlung nehmen die Krystalle eine gelbe bis braune Farbe an, welche für diese Formen charakteristisch zu sein scheint. — Die körnigen Krystalle sind ziemlich verzerrte Zwillingsgestalten, wahrscheinlich dem monoklinischen Systeme angehörend (Hesse). Die Krystallform der Nadeln ist rhombisch, es sind sechsseitige Säulen mit senkrecht auf der Hauptaxe stehender Spaltungsebene. — Die lufttrocknen Krystalle enthalten 2 At. Krystallwasser, verlieren davon nichts im Exsiccator über Schwefelsäure, aber bei 85° C. und leichter noch bei 100° C. gehen beide Wasseratome fort.

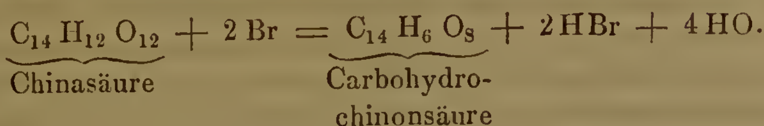
Sie besitzt einen sauren und zugleich bittern Geschmack, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser; ein Theil Säure erfordert 40 bis 50 Thle. Wasser von 17° C. zur Lösung.

Sie schmilzt bei 201° C. (207° C. corrigirt), erstarrt zwischen 160° und 170° C. strahlig-krystallinisch, in höherer Temperatur wird sie zerlegt. Sie liefert schon unter der Schmelztemperatur ein Sublimat, welches sich an den Wänden des Gefässes in feinen metallglänzenden Blättchen absetzt.

Die Darstellung der Carbohydrochinonsäure geschieht sehr leicht durch Vermischen einer wässrigen Chinasäurelösung mit Brom, welches in kleinen Quantitäten, etwa 10 Tropfen auf einmal, so lange zugefügt wird, bis sich dasselbe nach mehrmaligem Umschütteln nicht mehr löst, und davon nach 12 Stunden noch auf dem Boden des Gefässes sich abgelagert findet. Die Reaction wird durch häufiges Umschütteln sehr gefördert, und kann so geleitet werden, dass bei Anwendung reiner Säure gar keine Gasentwickelung eintritt. Wenn dieselbe beendet ist, wird die Flüssigkeit von ungelöstem Brom abgegossen, mit Wasser verdünnt und filtrirt, zur Abscheidung einer in Wasser unlöslichen, in blassgelben langen Nadeln krystallisirenden Substanz, welche immer nur in sehr geringer Menge auftritt.

In die klar filtrirte Lösung wird so lange mit Wasser angerührtes kohlensaures Bleioxyd eingetragen, bis es sich nicht mehr mit stürmischer Gasentwickelung in Bromblei umsetzt. Die Flüssigkeit enthält dann ausser organischer Substanz noch Bromblei und etwas Bromwasserstoffsäure. Sie wird im Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft und dieser zwei- bis dreimal mit dem fünffachen Volumen Aether behandelt. Die klar abgehobene ätherische Lösung wird im Wasserbade destillirt, wobei die Carbohydrochinonsäure als brauner krystallinischer Rückstand hinterbleibt. Um sie farblos zu erhalten, wird sie mit Thierkohle behandelt, und ein- oder zweimal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Beim Abdampfen der Lösung erhält man sie schliesslich in den oben beschriebenen Formen.

Die Entstehung der Carbohydrochinonsäure aus der Chinasäure erklärt sich durch Wegnahme von 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Brom bei gleichzeitiger Ausscheidung von 4 At. Wasser:



$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_{12}}_{\text{Chinasäure}} + 2\,Br = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Carbohydro-chinonsäure}} + 2\,HBr + 4\,HO.$$

Wenn, wie zuvor bemerkt und kaum zu bezweifeln ist, die Carbohydrochinonsäure und Strecker's Protocatechusäure identisch sind, so hat man in dem Verhalten der Piperinsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat eine zweite Darstellungsmethode für dieselbe.

Chemisches Verhalten und Verwandlungen der Carbohydrochinonsäure. — Eisenchlorid, in geringster Menge der wässrigen Carbohydrochinonsäure hinzugefügt, erzeugt eine intensiv chromgrüne Färbung, ohne dass eine Fällung entsteht. Durch viel Eisenchlorid wird die Farbe zerstört, was von der freien Salzsäure herrührt. Lässt man eine solche Lösung im Exsiccator über Alkohol zur Trockne verdampfen, und versetzt hernach die grünlichgelbe Masse mit Wasser, so erscheint sogleich die grüne Farbe wieder. Dieselbe verändert sich nicht beim Kochen, auch nicht unter dem Einfluss der Luft, noch auch bei Gegenwart von Salmiak, dagegen durch Salzsäure und Schwefelsäure, wie auch mehr oder weniger durch sauer reagirende Salze.

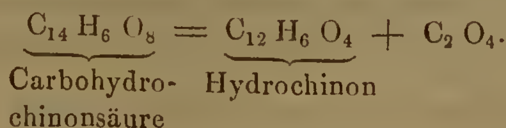
Die wässrige Carbohydrochinonsäure giebt mit Brechweinstein einen graugelben Niederschlag; sie wird durch Leimlösung nicht gefällt.

Ihre Lösung in doppelt-kohlensauren Kalk enthaltendem Wasser färbt sich an der Oberfläche, wo sie mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, dunkel, fast schwarz und setzt allmälig einen mit Säuren brausenden Niederschlag ab.

Die Carbohydrochinonsäure wird von wasserfreier Schwefelsäure ohne Gasentwickelung gelöst; die Lösung erscheint im reflectirten Lichte bräunlich, bei durchfallendem Lichte blau. — Brom wird von wässriger Carbohydrochinonsäure allmälig unter Gasentwickelung gelöst. Die Producte sind nicht näher untersucht.

Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch auf die Säure ein, und oxydirt sie unter reichlicher Entwickelung von salpetriger Säure zur Oxalsäure. Verdünnte Salpetersäure lässt sie selbst bei Siedhitze unverändert.

Durch trockne Destillation bei 240° C. und schon wenige Grade über ihrem Schmelzpunkte zerfällt die Carbohydrochinonsäure geradeauf in Kohlensäure und Hydrochinon, welchem Verhalten sie ihren Namen verdankt:



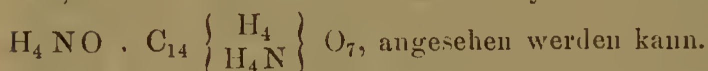
$$\underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Carbohydro-chinonsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Hydrochinon}} + C_2O_4.$$

Carbohydrochinonsaure Salze. Es sind erst wenige derselben untersucht; das, was bis jetzt darüber bekannt ist, bietet keine hinreichend festen Anhaltspunkte, um zu entscheiden, ob sie einbasisch oder zweibasisch sei. Wenn sie, was sich weiter unten ausführlicher erörtert findet, mit der Oxysalicylsäure wirklich identisch ist, so haben wir sie als einbasische Säuren anzusprechen, wofür sie auch von Hesse erklärt ist. Ihre Salze sind zum Theil unbeständig. Die mit alkalischer Basis und alkalischer Erdbasis bräunen sich leicht an der Luft. Die Salze, welche leicht reducirbare Metalle enthalten, erfahren besonders in der Wärme eine Zersetzung unter Reduction des Metalles.

Das carbohydrochinonsaure Kali ist in Wasser löslich, die Lösung bräunt sich leicht an der Luft und wird durch Alkohol syrupartig gefällt.

Das Ammoniaksalz gewinnt man durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die äther-alkoholische Säurelösung. Es tritt bald Trübung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in concentrisch gruppirten Prismen ab, während dem die Flüssigkeit sich klärt. Gleichzeitig bilden sich braune Substanzen. Die Krystalle sind nicht analysirt.

Leitet man über getrocknete, fein gepulverte Säure so lange einen Strom von trocknem Ammoniakgas, bis das Gewicht der Substanz, nachdem sie kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure verweilt hat, constant bleibt, so erhält man eine feste, sehr unbeständige Verbindung, welche die Bestandtheile von 1 At. Carbohydrochinonsäure und 2 At. Ammoniak enthält, und welche als Ammon-carbohydrochinonsaures Ammoniumoxyd:



$H_4NO \cdot C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_4N \end{matrix} \right\} O_7$, angesehen werden kann.

Sie verliert im trocknen Zustande über Schwefelsäure nichts an Gewicht, giebt aber an feuchter Luft Ammoniak aus (wohl unter Bildung von carbohydrochinonsaurem Ammoniumoxyd). Sie wird von Wasser, zum Theil auch von Alkohol und wässrigem Aether gelöst. Die Lösungen reagiren alkalisch, und erzeugen mit der geringsten Menge Eisenchlorid eine schön violette Färbung. Wird mehr Eisenchlorid hinzugesetzt, so tritt die grüne Färbung ein, welche die Säure hervorbringt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten kleine, sauer reagirende Krystalle von unermittelter Zusammensetzung.

Das Barytsalz erhält man durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt in farbloser Lösung, welche sich an der Luft braun färbt. — Das Magnesiumsalz verhält sich ganz gleich. — Das Manganoxydulsalz krystallisirt in kleinen, leicht in Wasser löslichen Prismen, das Zinksalz in kleinen Blättchen.

Carbohydrochinonsaures Bleioxyd: $3PbO \cdot C_{14}H_5O_7$. Dieses basische Salz, welches sich auch als diblei-carbohydrochinonsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Pb_2 \end{matrix} \right\} O_7 + 2HO$. betrachten lässt, fällt als gelblicher voluminöser Niederschlag zu Boden, wenn die wässrige Säurelösung mit

der wässrigen oder alkoholischen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Es ist amorph, leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, schwer löslich in Essigsäure. Im trocknen Zustande ist es blassgelb, und verträgt eine Temperatur von 130° C., ohne verändert zu werden.

Carbohydrochinonsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14}H_5O_7$. Die Lösung der Säure in 90procentigem Alkohol wird mit Salzsäure gesättigt, darauf der Alkohol und die Salzsäure im Wasserbade abdestillirt, und der Rückstand mit Aether geschüttelt, bis derselbe keine Eisenchlorid färbende Substanz daraus mehr aufnimmt. Man destillirt von der klaren ätherisehen Lösung den Aether ab, löst den braunen krystallinisehen Rüekstand in ganz verdünntem kochendem Alkohol, fügt etwas kohlensaures Natron hinzu, erwärmt damit, und extrahirt nach dem Erkalten mit Aether. Naeh dem Abdestilliren des Aethers bleibt die krystallinisehe Substanz immer noch gefärbt zurück, und es ist daher jene Operation noeh einige Male in gleicher Weise zu wiederholen, bis die Verbindung schliesslich farblos ist.

Das so bereitete earbohydrochinonsaure Aethyloxyd krystallisirt in farblosen, eoncentriseh gruppirten Prismen, schmilzt bei 134° C. zu einem farblosen, bei 124° C. krystallinisch erstarrendem Liquidum, ist leieht löslieh in Alkohol und besonders in Aether. Aueh von kochendem Wasser, worin die Krystalle erzt sehmelzen, wird es aufgelöst. Die wässrige Lösung reagirt neutral, giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, amorphen, in Essigsäure leieht löslichen Niederschlag. Quecksilberchlorid und Silbersolution werden davon reducirt.

Anhang.

Oxysalicylsäure. Es ist schon oben erwähnt, dass die Carbohydrochinonsäure mit der Oxysalicylsäure isomer und wahrscheinlich identiseh ist. Die Oxysalicylsäure ist unlängst von Lautemann[1]) dargestellt und aus der S. 268 beschriebenen Monojodsalicylsäure durch Austauseh des Jods gegen HO_2 erhalten. Ich gebe hier nachträglich eine Beschreibung dieser Säure und eine Vergleichung derselben mit der Carbohydrochinonsäure.

Die Oxysalicylsäure: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$, erhält man nach Lautemann leicht durch Auflösen von Monojodsalicylsäure in eoncentrirter Kalilauge, und Einkochen derselben, ohne Ersatz des verdunstenden Wassers. Bei einer gewissen Coneentration, wenn fast alles Wasser ausgetrieben ist und das Kalihydrat zu schmelzen beginnt, erfolgt jene Um-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 120, S. 311.

wandlung unter Bildung von Jodkalium. Man erkennt diesen Zeitpunkt leicht an der Farbenveränderung der Masse, welche, anfangs klar und farblos, sofort gelblich wird und sich rasch bräunt. Auch kann man, um sich zu überzeugen, ob alle Jodsalicylsäure zersetzt ist, von Zeit zu Zeit kleine Proben der schmelzenden Substanz in etwas verdünnte Salzsäure eintragen: so lange noch ein Niederschlag von ausgeschiedener schwerlöslicher Jodsalicylsäure entsteht, ist die Reaction nicht beendet. — Nach Vollendung derselben bringt man die heisse Masse in ein Becherglas mit Wasser, übersättigt schwach mit Salzsäure, lässt erkalten und filtrirt. Das schwach braun gefärbte Filtrat wird so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch etwas daraus aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Oxysalicylsäure als braun gefärbte Krystallmasse zurück. Um sie zu reinigen, versetzt man ihre wässrige Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, fällt das Blei wieder durch Schwefelwasserstoff und wiederholt dies so oft, bis die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit völlig farblos erscheint, worauf man zur Krystallisation eindampft.

Die Oxysalicylsäure krystallisirt in stark glänzenden, concentrisch gruppirten, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln ohne Krystallwasser (Lautemann).

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief königsblau gefärbt. Bringt man zu dieser blauen Flüssigkeit etwas doppelt-kohlensaures Natron, so wird sie prachtvoll violett. Die violette Färbung tritt ebenfalls ein, wenn man zu der Säure etwas Eisenchlorid, Weinsäure und Ammoniak hinzusetzt.

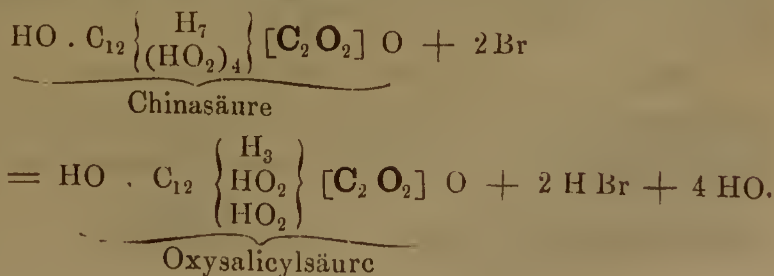
Sie schmilzt bei 193° C. (uncorrigirt). In höherer Temperatur, bei etwa 212° C. fängt sie an sich zu zerlegen, und zerfällt dabei in Oxyphensäure und Kohlensäure. Die Oxyphensäure enthält jedoch bald mehr, bald weniger von dem isomeren Hydrochinon beigemengt, von welchem Lautemann vermuthet, dass es sich aus jenem secundär durch Umsetzung der Elemente bilde. Am zweckmässigsten bewirkt man jene Zerlegung der Oxysalicylsäure, wenn man sie mit Bimsstein mengt und dann rasch erhitzt. Es destillirt ein Gemenge von Oxyphensäure und Hydrochinon als dickflüssiges Oel über, welches zum grössten Theile schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Aus der nicht zu concentrirten wässrigen Lösung dieses Gemisches fällt essigsaures Blei die Oxyphensäure als gelblichweissen Niederschlag; das Hydrochinon bleibt in Lösung.

Die wässrige Lösung der Oxysalicylsäure erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblichweissen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. — Salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte nicht davon verändert, beim Erwärmen aber leicht und vollständig davon reducirt. — Mit Alkalien zusammengebracht, färbt sie sich augenblicklich röthlich, dann rasch braun. Auch die Lösungen der Salze, welche sie mit den alkalischen Erden bildet, werden beim längeren Stehen an der Luft gebräunt und zersetzt.

Aus Obigem erhellt, dass die Carbohydrochinonsäure und Oxysalicylsäure in den meisten Punkten genau übereinstimmen, nur hier und da sind kleine Verschiedenheiten beobachtet, welche vielleicht darin ihren Grund haben, dass Hesse's Carbohydrochinonsäure noch eine geringe Beimengung einer fremdartigen Substanz enthalten hat, welche namentlich auf die Färbung mit Eisenchlorid influirt haben mag. Zur besseren Uebersicht entnehme ich aus Lautemann's Arbeit folgende vergleichende Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften beider Säuren:

Die Carbohydrochinonsäure färbt Eisenchlorid tief dunkelgrün, die Oxysalicylsäure tief königsblau; die Färbungen beider werden durch etwas doppelt-kohlensaures Natron in Violett umgewandelt; beide werden auch durch Zusatz von Weinsäure, Eisenchlorid und Ammoniak violett. Dieselbe violette Färbung erzeugen die Salze beider Säuren mit Eisenchlorid. — Die Carbohydrochinonsäure schmilzt bei 207° C. (corrigirt), die Oxysalicylsäure bei 193° C. (uncorrigirt). — Vorsichtig erhitzt, sublimiren beide theilweise ohne Zersetzung. — Beide lösen sich gleich gut in Wasser, Alkohol und Aether, beide werden durch Alkalien schnell braun gefärbt; beider Salze mit den alkalischen Erden werden beim längeren Stehen der wässrigen Lösungen an der Luft ebenfalls gebräunt. — Beide geben in wässriger Lösung mit essigsaurem Bleioxyd einen in Essigsäure löslichen Niederschlag; beide reduciren in der Kälte salpetersaures Silberoxyd nicht, aber leicht beim Erwärmen. — Die Oxysalicylsäure krystallisirt in wohl ausgebildeten, oft stark glänzenden Nadeln; die Carbohydrochinonsäure krystallisirt auch in Nadeln, dieselben sind aber nicht so wohl ausgebildet, und gehen während des Stehens in der Mutterlauge leicht in andere Formen über. Letztere enthält 2 At. Krystallwasser, erstere keins.

Wenn, wie zu erwarten, bei wiederholter Untersuchung jener beiden Säuren die Ursache der geringen Differenzen aufgeklärt wird, und sich ergiebt, dass die Carbohydrochinonsäure nichts anderes als Oxysalicylsäure ist, so gewinnt ihre Entstehung aus der Chinasäure eine einfache Erklärung, sobald man letztere nach der schon oben gegebenen Formel: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_7 \\ (HO_2)_4 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$, zusammengesetzt betrachtet. Die Oxysalicylsäure unterscheidet sich hiernach von der Chinasäure durch den Mindergehalt von 6 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff, welche unter dem zersetzenden Einfluss von Brom in Form von 2 At. Bromwasserstoff und 4 At. Wasser aus der Chinasäure austreten:



$$\underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_7 \\ (HO_2)_4 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Chinasäure}} + 2\,Br$$

$$= \underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Oxysalicylsäure}} + 2\,HBr + 4\,HO.$$

Es ist bemerkenswerth, dass die Chinasäure durch Brom eine analoge Veränderung erfährt, wie durch Jodwasserstoffsäure, und dass dieselbe das eine Mal Benzoësäure und das andere Mal ein Substitutionsproduct der Salicylsäure erzeugt, welche beiden Säuren bis jetzt immer aus verschiedenem Material erhalten worden sind.

Dass beim Erhitzen der Oxysalicylsäure die Oxyphensäure und das isomere Hydrochinon gleichzeitig neben einander auftreten, unterstützt die Vermuthung, dass die eine Verbindung leicht in die andere sich umsetze. Wahrscheinlich ist hier die Oxyphensäure primäres Product, und das Hydrochinon secundärer Abstammung.

Wenn man, wofür wirklich viele Thatsachen sprechen, die Phenylsäure als die Wasserstoffverbindung des Oxyphenyls: $(C_{12}\,H_5\,O_2)$ in ähnlichem Sinne betrachten darf, wie das Benzol als die Wasserstoffverbindung des Phenyls gilt:



$(C_{12}\,H_5)\,H$ . . . . Benzol

$(C_{12}\,H_5\,O_2)\,H$ . . . . Phenylsäure,

oder wenn man, was gleichbedeutend ist, Benzol und Phenylsäure mit dem Grubengas: $H_4\,C_2$, vergleicht, worin 3 At. Wasserstoff durch die dreiatomigen Radicale: $C_{10}\,H_5$ und $C_{10}\,H_5\,O_2$, vertreten sind:



$\left.\begin{matrix}(C_{10}\,H_5)'''\\ H\end{matrix}\right\}C_2$ . . . . Benzol

$\left.\begin{matrix}(C_{10}\,H_5\,O_2)'''\\ H\end{matrix}\right\}C_2$ . . . . Phenylsäure,

so ist die Oxyphensäure als Dioxyphenylwasserstoff: $(C_{12}\,H_5\,O_4)\,H = \left.\begin{matrix}(C_{10}\,H_5\,O_4)'''\\ H\end{matrix}\right\}C_2$, aufzufassen. Das Hydrochinon enthält vielleicht in gleicher Verbindungsweise das zweiatomige Radical $C_{10}\,H_4\,O_4$, und kann nach der Formel $\left.\begin{matrix}(C_{10}\,H_4\,O_4)''\\ H_2\end{matrix}\right\}C_2$, zusammengesetzt betrachtet werden. Hiernach würde die Umwandlung der Oxyphensäure in Hydrochinon durch den Austritt von 1 At. Wasserstoff aus dem Dioxyphenyl zu erklären sein, welches Wasserstoffatom sich dem einen selbstständigen Wasserstoffatome der Oxyphensäure gleichwerthig hinzugesellt. Ich halte das Chinon im gleichen Sinne für eine Verbindung des vieratomigen Kohlenstoffs mit 2 At. Wasserstoff und dem zweiatomigen Radical: $C_{10}\,H_2\,O_4$, Chinon $= \left.\begin{matrix}(C_{10}\,H_2\,O_4)''\\ H_2\end{matrix}\right\}C_2$.

Ebenso kann man das Chloranil nach der Formel: $(C_{10}\,Cl_2\,O_4)''\,C_2, Cl_2$ zusammengesetzt betrachten. Ich halte es indessen für wahrscheinlicher, dass es das Chlorid einer Dicarbonsäure ist. Chloranil $= (C_8\,Cl_2)\left[\begin{matrix}C_2\,O_2\\ C_2\,O_2\end{matrix}\right]Cl_2$ und Chloranilsäure $= 2\,HO\,.\,(C_8\,Cl_2)\left[\begin{matrix}C_2\,O_2\\ C_2\,O_2\end{matrix}\right]O_2$.

Schleimsäure.

Diesen wenig passenden Namen führt die auch Mucinsäure genannte, mit der Zuckersäure isomere Säure, welche durch Behandlung von Pflanzenschleim und verschiedenen anderen Stoffen, namentlich den Gummiarten, mit Salpetersäure gewonnen wird. Sie wurde schon 1780 von Shcele beobachtet.

Zusammensetzung: $2\,HO . C_{12}H_8O_{14}$. — Sie kann als Tetraoxyadipinsäure: $2\,HO . C_8 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\}_4 \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right] O_2$, betrachtet werden, für welche Annahme die schon S. 547 mitgetheilte Beobachtung Crum-Brown's spricht, dass sie bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure Adipinsäure liefert.

Die Schleimsäure [1]) stellt ein weisses sandiges Pulver dar, welches aus mikroskopischen, schiefen rhombischen Säulen besteht. Sie besitzt einen schwach säuerlichen Geschmack und reagirt schwach sauer, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, in Alkohol unlöslich.

Zur Darstellung der Schleimsäure bedient man sich am besten des Milchzuckers. Nach Liebig's neuester Vorschrift [2]) wird 1 Thl. Milchzucker mit $2^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht und $2^1/_2$ Thln. Wasser gelinde erwärmt. Nach der Auflösung desselben erfolgt sehr bald eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und Zersetzungsproducten der Salpetersäure, und bei fortgesetztem Erwärmen scheidet sich nach und nach Schleimsäure als dicker weisser Brei ab.

Die abgeschiedene Masse wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und die Schleimsäure abfiltrirt. Aus der ablaufenden Flüssigkeit erhält man, wenn sie mit dem vierten Theile der bereits verwendeten Salpetersäure vermischt und darauf im schwachen Sieden erhalten wird, bei einiger Concentration noch eine neue Portion Schleimsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 33 Procent vom Gewicht des verwendeten Milchzuckers. — Die Mutterlaugen enthalten Oxalsäure, Weinsäure und Zuckersäure.

Nach einer früheren Angabe Guckelberger's [3]) soll man 60 bis 65 Proc. Schleimsäure erhalten, wenn man 2 Thle. Milchzucker mit 4 Thln. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht gelinde erwärmt, bis eine stürmische Einwirkung erfolgt, hierauf sofort abkühlt und zuletzt wieder gelinde erwärmt.

---

[1]) Malaguti, Annales de Chim. et de Phys. [2.] Bd. 60, S. 195 und Bd. 63, S. 86. — Liebig und Pelouze, Annalen der Chemie Bd. 19, S. 258. — Hagen, Annalen der Physik Bd. 71, S. 531, auch Annalen der Chemie Bd. 64, S. 347. — Liebig, Annalen der Chemie Bd. 26, S. 160. — Schwanert, Daselbst Bd. 116, S. 265. — [2]) Daselbst Bd. 113, S. 1. — [3]) Daselbst Bd. 64, S. 348.

Schwanert[1]) erhitzt in einem geräumigen Gefässe 1 Thl. Milchzucker mit 4 Thln. käuflicher Salpetersäure gelinde, bis stürmische Entwickelung von Gasen beginnt, und kocht nach Beendigung derselben noch kurze Zeit. Nach dem Erkalten scheidet sich die Schleimsäure als weisses Pulver ab, dem Gewicht nach 30 bis 33 Proc. des angewandten Milchzuckers.

Zur vollständigen Reinigung der Schleimsäure wäscht man sie mit kaltem und löst sie dann in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten vollkommen rein niederfällt.

Verwandlungen der Schleimsäure. Beim Erhitzen zerfällt sie unter gleichzeitiger Bildung secundärer Producte und unter theilweiser Verkohlung in Kohlensäure, Wasser und Furfurinsäure (s. d. S. 370), welche überdestillirt.

Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, giebt sie Ameisensäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxalsäure. Auch durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt.

Wird ein inniges Gemenge von 1 Aeq. Schleimsäure und 2 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor in einem Oelbade langsam erhitzt, so tritt bei 100° C. eine von reichlicher Salzsäureentwickelung begleitete lebhafte Reaction ein, und wenn die langsam steigende Temperatur gegen 160° C. erreicht hat, so färbt sich die Masse schwach bräunlich. Das Gefäss wird dann aus dem Oelbade herausgenommen, und nach dem Erkalten der noch unverändert darin vorhandene Fünffach-Chlorphosphor unter Abkühlen durch Wasser zersetzt, worauf man das Ganze in einer Porcellanschale mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Wird die siedend heiss filtrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet, so scheidet sich nach einigen Tagen das Kalksalz einer chlorhaltigen Säure in warzenförmig gruppirten Krystallen ab, welche Säure, nachdem sie durch Fällen dieses Salzes mit essigsaurem Blei an Bleioxyd gebunden und aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff getrennt ist, prächtig krystallisirt. Lies Bodart[2]) fand sie nach der Formel $2\,HO \,.\, C_{12}H_2Cl_2O_6$ zusammengesetzt.

Die Menge des gewonnenen Kalksalzes ist verhältnissmässig gering, und beträgt etwa nur 5 Proc. vom Gewicht der angewandten Schleimsäure.

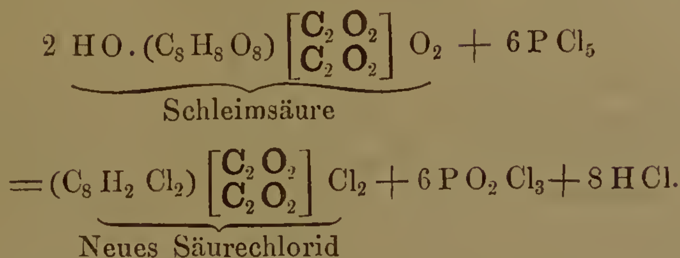
Das Silbersalz fand derselbe nach der Formel: $2\,AgO \,.\, C_{12}H_2Cl_2O_6$ zusammengesetzt.

Diese geringe Ausbeute hat vermuthlich ihren Grund darin, dass auf 1 Aeq. Schleimsäure nur 2 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor angewendet sind. Denn zur Umwandlung der Schleimsäure in das Chlorid jener chlorhaltigen Säure, aus welchem diese ohne Zweifel erst durch Zer-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 265. — [2]) Daselbst Bd. 100, S. 325.

setzung mit Wasser hervorgeht, sind 6 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor erforderlich:



$$\underbrace{2\,HO.(C_8H_8O_8)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Schleimsäure}} + 6\,PCl_5$$

$$= \underbrace{(C_8H_2Cl_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}Cl_2}_{\text{Neues Säurechlorid}} + 6\,PO_2Cl_3 + 8\,HCl.$$

Weitere Angaben über jene interessante Säure fehlen.

In wässriger Lösung geht die Schleimsäure durch anhaltendes Kochen und Eindampfen zur Trockne in eine isomerische Modification, die Paraschleimsäure [1]) über, welche, wenn man den trockenen Rückstand in Alkohol löst, und diese Lösung verdunsten lässt, in zu Rinden vereinigten rechtwinkligen Tafeln sich abscheidet von viel stärker saurer Reaction als die Schleimsäure. Sie löst sich in 74 Thln. kalten und 17 Thln. kochenden Wassers, ist also viel leichter löslich als die Schleimsäure. Aus der siedend heissen wässrigen Lösung setzt sich beim Erkalten gewöhnliche Schleimsäure ab. Sie giebt wie diese bei der trocknen Destillation Furfurinsäure.

Schleimsaure Salze. Die Schleimsäure bildet mit den meisten Basen unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen. Sie sind von Scheele und später besonders von Hagen [2]) und von Johnson [3]) untersucht.

Schleimsaures Kali: $2\,KO.C_{12}H_8O_{14} + HO$. Man erhält es leicht durch Auflösen der Säure in siedend heisser Kalilauge bis zur Sättigung. Es scheidet sich beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab. Die Mutterlauge nimmt eine braune Farbe an. Erst bei 150° C. verliert es sein Krystallwasser.

Saures Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{12}H_8O_{14} + 2\,HO$ (bei 100° C.), entsteht durch Auflösen von eben so viel Schleimsäuere in der wässrigen Lösung des neutralen Salzes, als dieses schon enthält; es krystallisirt in feinen farblosen Nadeln.

Schleimsaures Natron: $2\,NaO.C_{12}H_8O_{14} + 9\,HO$, setzt sich aus der wässrigen Lösung bei sehr langsamer Verdunstung in grossen, wasserhellen Krystallen ab, die an der Luft verwittern, und bei 100° C. 8 At. Wasser verlieren. Bei raschem Abdampfen setzt sich die Verbindung mit 1 At. Wasser als weisses Pulver ab.

Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{12}H_8O_{14} + 7\,HO$, krystallisirt in farb-

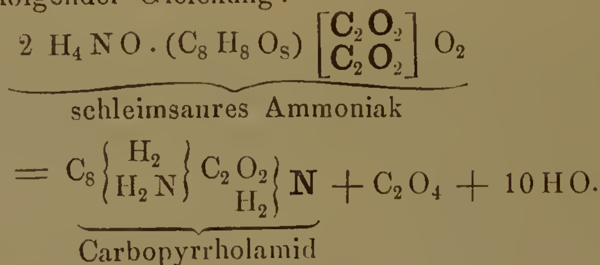
---

[1]) Laugier, Annales de Chim. et de Phys. Bd. 72, S. 81. — Malaguti, Annalen der Chemie Bd. 15, S. 179. — [2]) Annalen der Physik Bd. 71, S. 351; auch in Annalen der Chemie Bd. 64, S. 347. — [3]) Annalen der Chemie Bd. 94, S. 224 ff.

losen glänzenden Prismen, welche an der Luft durch Verlust von Krystallwasser undurchsichtig werden. Bei 100° C. geht alles Krystallwasser fort.

Schleimsaures Ammoniak: $2\,H_4NO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$, krystallisirt in geschmacklosen, platten vierseitigen Säulen, wenn man Schleimsäure mit so viel Wasser zum Sieden erhitzt, dass davon noch ungelöst bleibt, die darüber stehende, davon abgegossene Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, und die siedend heiss filtrirte Lösung erkalten lässt. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Das Salz wird bei 200° C. weich und erleidet bei wenig höherer Temperatur Zersetzung. Die Zersetzungsproducte sind kohlensaures Ammoniak und Carbopyrrholamid, welche sich in dem gelblichen wässrigen Theil des Destillats aufgelöst befinden, und als braunes Oel darauf schwimmendes Pyrrhol (Schwanert[1]). Letzteres ist eine nach der Formel C_8H_5N zusammengesetzte Verbindung, welche zuerst unter den Destillationsproducten thierischer Substanzen aufgefunden ist, und später unter den organischen Ammoniaken beschrieben werden wird.

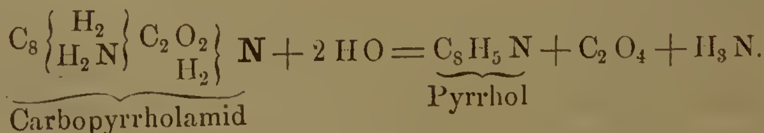
Kohlensaures Ammoniak und Pyrrhol sind hier jedenfalls secundäre weitere Zersetzungsproducte des primär entstehenden Carbopyrrholamids. Letzteres ist das Amid einer einbasischen Amidosäure, welche Schwanert Carbopyrrholsäure genannt hat, und welche zur Furfurinsäure jedenfalls in gleicher Beziehung steht, wie die Amidoessigsäure zur Oxyessigsäure (s. unten). Jene Zersetzung des schleimsauren Ammoniaks geschieht nach folgender Gleichung:



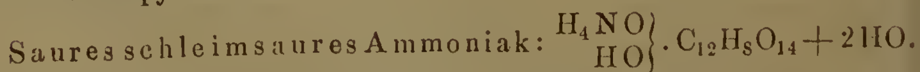
$$\underbrace{2\,H_4NO\,.\,(C_8H_8O_8)\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{schleimsaures Ammoniak}}$$

$$=\underbrace{C_8\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N}_{\text{Carbopyrrholamid}}+C_2O_4+10\,HO.$$

Die partielle secundäre Zersetzung des Carbopyrrholamids in Kohlensäure, Ammoniak und Pyrrhol erfolgt unter Mitbetheiligung von 2 At. Wasser im Sinne folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_8\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N}_{\text{Carbopyrrholamid}}+2\,HO=\underbrace{C_8H_5N}_{\text{Pyrrhol}}+C_2O_4+H_3N.$$



Saures schleimsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}H_8O_{14}+2\,HO.$

Die Lösung des neutralen Salzes giebt beim Kochen Ammoniak aus und es entsteht theilweise saures Salz. Man erhält dasselbe leicht rein durch Kochen der Lösung der neutralen Verbindung mit eben so viel Schleim-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 270.

säure als sie schon enthält. Es krystallisirt beim Erkalten in farblosen Nadeln, beim Krystallisiren einer grösseren Salzmenge in dünnen Prismen von mehreren Linien Länge und Breite. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° C.; ist in Wasser viel leichter löslich als das neutrale Salz.

Schleimsaurer Baryt: $2 BaO . C_{12} H_8 O_{14} + 3 HO$, fällt nach dem Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum nicht sogleich, aber durch Reiben an den Wänden als krystallinischer Niederschlag nieder, dessen Menge beim Kochen noch zunimmt.

Schleimsaurer Kalk: $2 CaO . C_{12} H_8 O_{14} + 3 HO$, entsteht durch Fällung von Chlorcalcium mit schleimsaurem Ammoniak (nicht mit Schleimsäure). Es ist ein weisses, in Essigsäure lösliches Pulver.

Schleimsaure Magnesia: $2 MgO . C_{12} H_8 O_{14} + 4 HO$, (bei 100° C.). Schwefelsaure Magnesia wird durch sehleimsaures Ammoniak (nicht durch Sehleimsäure) als weisser Niedersehlag gefällt, welcher sich beim Kochen noch vermehrt.

Sehleimsaure Thonerde. Beim Vermischen von Alaunlösung mit schleimsaurem Kali entsteht kein Niederschlag. Kochende wässrige Sehleimsäure löst Thonerdehydrat zu einer herb schmeckenden, sauer reagirenden Flüssigkeit, woraus sieh beim Erkalten sehleimsaure Thonerde (wahrseheinlich das neutrale Salz) ausscheidet. Es ist ein weisses, in koehendem Wasser unlösliches Pulver. Aus der Mutterlauge setzt sich beim Abdampfen ein saures Salz in sauer und herb schmeckenden, in heissem Wasser leicht löslichen Krystallkrusten ab.

Schleimsaures Eisenoxydul: $2 FeO . C_{12} H_8 O_{14} + HO$ (bei 100° C.), ist ein gelblich weisses, luftbeständiges Pulver, fällt beim Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schleimsaurem Ammoniak nieder.

Schleimsaures Bleioxyd: $2 PbO . C_{12} H_8 O_{14} + 2 HO$ (bei 100° C.), wird durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Schleimsäurelösung oder mit einem löslichen schleimsauren Salz als weisser, unlöslicher Niederschlag erhalten. Es verliert bei 150° C. sein Krystallwasser und färbt sieh zimmtbraun.

Schleimsaures Kupferoxyd: $2 CuO . C_{12} H_8 O_{14} + HO$ (bei 100° C.), wird durch Fällen von Kupfervitriollösung mit schleimsaurem Ammoniak (nicht mit wässriger Schleimsäure) als bläulich weisser Niederschlag erhalten.

Sehleimsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_{12} H_8 O_{14}$, ist ein weisser käsiger Niederschlag.

Schleimsaures Methyloxyd: $2 C_2 H_3 O . C_{12} H_8 O_{14}$. Ein Theil Schleimsäure wird mit 4 Thln. Schwefelsäure gelinde erhitzt, bis die Mischung anfängt, sehwarz zu werden, und nach dem Erkalten mit 4 Thln. reinem Holzgeist vermischt, ohne abzukühlen. Während des Erkaltens krystallisirt das sehleimsaure Methyloxyd aus. Man wäscht naeh 24 Stunden die Krystallmasse auf dem Filter mit Alkohol aus, trocknet sie

und reinigt durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol oder Wasser (Malaguti [1]).

Es krystallisirt in farb- und geschmacklosen rechtwinkligen Blättchen oder sechsseitigen Säulen von 1,5 specif. Gewicht, ist leicht löslich in kochendem Wasser. Von siedendem Alkohol bedarf es 200 Thle. zur Lösung. Es fängt bei 165° C. an, sich unter Ausgabe eines schwarzen Oels zu zersetzen, bei 174° C. schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Schleimsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_{12}H_8O_{14}$. Seine Darstellung ist der der vorigen Verbindung ganz gleich (Malaguti [2]). Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt, erhält man es in farblosen vierseitigen Säulen krystallisirt, von 1,17 specif. Gewicht. Es ist anfangs ohne Geschmack, hintennach schmeckt es bitter, schmilzt bei 158° C. unter partieller Zersetzung und Bildung eines bräunlichen Oels. — Aus heissem Wasser krystallisirt es in rhomboidischen Säulen mit zwei breiten und zwei schmalen Seitenflächen von 1,32 specif. Gewicht. Es bedarf 44 Thle. Wasser und 156 Thle. Alkohol von 20° C. zur Lösung, löst sich sehr leicht in den heissen Flüssigkeiten, ist unlöslich in Aether. — Wässriges Ammoniak verwandelt es schnell in Alkohol und Schleimsäureamid (Mucamid).

Aetherschleimsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}H_8O_{14}$. Sie entsteht durch freiwillige Zersetzung der wässrigen Lösung von nicht völlig reinem schleimsaurem Aethyloxyd. Malaguti [3]) fand, dass eine solche Lösung zuweilen plötzlich anfängt sauer zu werden und nach Alkohol zu riechen; doch gelang es ihm nicht immer, diese Zersetzung einzuleiten. Der beim Eindampfen der sauren Lösung bleibende Rückstand besteht hauptsächlich aus Aetherschleimsäure, mit etwas freier Schleimsäure und neutralem Schleimsäureäther gemengt. Letzteren zieht man mit Alkohol aus, und reinigt dann die Aetherschleimsäure weiter durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Sie krystallisirt in weissen asbestähnlichen Prismen, hat einen stark sauren Geschmack, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol wenig löslich, schmilzt bei 190° C. unter partieller Veränderung, in Folge deren die Masse beim Erstarren glasartig wird. Nach einiger Zeit wird sie weich und undurchsichtig.

Durch Kochen mit Silberoxyd erleidet die Aetherschleimsäure eine Zersetzung unter Entbindung von Kohlensäure und Bildung einer durch gelindes Erhitzen explodirenden Silberverbindung.

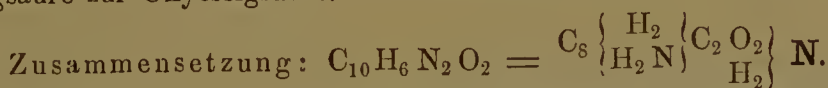
Das ätherschleimsaure Ammoniak: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\H_4NO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}H_8O_{14}$, erhält man durch Behandlung der festen Säure mit trocknem Ammoniak-

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 63, S. 94. — [2]) Daselbst Bd. 63, S. 86. — [3]) Compt. rend. Bd. 22, S. 857.

gas, wobei sich dieselbe erhitzt. Es ist in Wasser leicht löslich, geschmacklos, reagirt schwach sauer. — Ihre wässrige Lösung erzeugt mit Baryt, Strontian-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge, welche sich in Essigsäure leicht lösen.

Anhang.

Carbopyrrholamid. Schwanert [1]) hat mit diesem Namen die schon S. 674 besprochene Verbindung belegt, in welche sich das schleimsaure Ammoniak durch trockne Destillation verwandelt. Sie ist jedenfalls das Amid der einbasischen Amidosäure, welche Schwanert Carbopyrrholsäure genannt hat, und welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Furfurinsäure in derselben Beziehung steht, wie die Amidoessigsäure zur Oxyessigsäure.

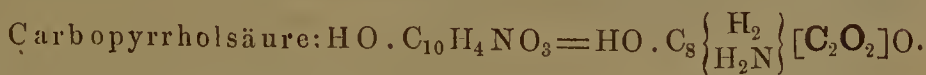


Zusammensetzung: $C_{10}H_6N_2O_2 = C_8 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N.$

Zur Darstellung des Carbopyrrholamids empfiehlt Schwanert folgendes Verfahren: 100 Grm. trocknes und fein geriebenes schleimsaures Ammoniak werden in einer kleinen mit guter Kühlvorrichtung versehenen Retorte erhitzt, und das vom darauf schwimmenden braunen Oel (Pyrrhol) abfiltrirte wässrige Destillat in einer Retorte durch Erhitzen im Wasserbade concentrirt, wobei neben Wasser viel kohlensaures Ammoniak und etwas Pyrrhol sich verflüchtigen. Der braune Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Diese Krystallmasse besteht aus Carbopyrrholamid, durch etwas Pyrrhol verunreinigt. Durch Pressen zwischen Fliesspapier, für sich oder mit Weingeist durchfeuchtet, und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, zuletzt unter Anwendung von Thierkohle erhält man das Carbopyrrholamid rein.

Es krystallisirt in weissen oder schwach röthlich gefärbten, glänzenden Blättchen, schmeckt süss, ist leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser löslich, schmilzt bei 173° C. (corr. 176,5° C.), wobei es sich gelblich färbt, erstarrt erst bei 133° C. wieder krystallinisch.

Durch Kochen seiner wässrigen Lösung mit Barythydrat wird es unter Ausgabe von Ammoniak zersetzt und erzeugt carbopyrrholsauren Baryt.



Carbopyrrholsäure: $HO . C_{10}H_4NO_3 = HO . C_8 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [C_2O_2]O.$

Sie fällt aus der kalten concentrirten wässrigen Lösung des Barytsalzes (s. d.) beim Vermischen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure als weisser flockiger Niederschlag zu Boden. Derselbe muss sogleich von der sich rosenroth bis schmutzig braun färbenden sauren Flüssigkeit durch Filtration getrennt werden, weil schon nach kurzer Zeit Chlorbaryum auskrystallisirt.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 270.

Der Niederschlag wird mit etwas Wasser abgewaschen, zwischen Fliesspapier sorgfältig ausgepresst und aus wässrigem Alkohol umkrystallirt. Die Krystalle werden schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. — Wenn man versucht, die nicht unbeträchtlige Menge der in der salzsauren Flüssigkeit noch gelöst gebliebenen Carbopyrrholsäure durch Abdampfen zu gewinnen, so erhält man statt ihrer ihr Zersetzungsproduct, das Pyrrholroth.

Die Carbopyrrholsäure krystallisirt in sehr kleinen weissen oder schmutziggelben Säulen, welche beim Trocknen leicht grau werden, sich an der Luft vollständig verflüchigen, und bei 190° C. unter Luftabschluss in breiten, federartigen Krystallen sublimiren. In wenig höherer Temperatur zerlegt sie sich in Kohlensäure und Pyrrhol. Sie wird von Wasser und Alkohol gelöst; die Lösungen reagiren sauer und scheiden auf Zusatz von Säure in der Wärme Pyrrholroth unter Kohlensäureentwickelung aus. — Diese leichte Zersetzbarkeit ist Ursache, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, die Carbopyrrholsäure in Furfurinsäure zu verwandeln.

Von den Salzen der Carbopyrrholsäure ist bloss die Baryt- und Bleiverbindung beschrieben.

Carbopyrrholsaurer Baryt: $BaO . C_{10}(H_2, H_2N) O_3$ (bei 100° C.). Man erhält denselben durch mehrstündiges Kochen einer wässrigen Carbopyrrholamidlösung mit überschüssigem Barythydrat. Wenn die anfangs sehr reichliche Ammoniakentwickelung aufhört, wird der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat darauf im Wasserbade ziemlich stark concentrirt. Das Salz krystallisirt dann beim Erkalten in grossen weissen oder grauweissen, seideglänzenden, dünnen biegsamen Blättern, welche schwer von Wasser benetzt werden, sich aber darin, wie auch in Alkohol lösen. Das Salz lässt sich mit concentrirter Kalilauge erhitzen ohne zersetzt zu werden, erst beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es Ammoniak aus.

Carbopyrrholsaures Bleioxyd: $PbO . C_{10}(H_2, H_2N) O_3$. Man erhält es durch Kochen der wässrigen Lösung von Carbopyrrholsäure mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat. Es setzt sich aus der filtrirten Lösung nach dem Abdampfen im Wasserbade, zuletzt unter einem Exsiccator über Schwefelsäure in kleinen weissen, mit der Zeit sich schwach rosa färbenden, perlmutterglänzenden Krystallschuppen ab. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

Zuckersäure.

Diese mit der Schleimsäure isomere und vielleicht sehr ähnlich constituirte Säure, welche zu jener möglicher Weise in einem ähnlichen Zusammensetzungsverhältniss steht, wie die Itaconsäure zur Citraconsäure (vergl. S. 576), entsteht durch Oxydation des Zuckers mittelst Salpetersäure. Sie wurde zuerst von Scheele beobachtet, welcher sie anfangs

für Aepfelsäure hielt. Sie ist später von Guerin-Varry[1]), Erdmann[2]), Hess[3]), Thaulow[4]), Liebig[5]) und Heintz[6]) untersucht.

Zusammensetzung: $2\,HO \cdot C_{12}H_8O_{14}$. — Die Zuckersäure hinterbleibt beim Verdunsten der concentrirten wässrigen Lösung im Vacuum als farblose, spröde, amorphe Masse. Es ist noch nicht gelungen, sie krystallisirt zu erhalten. Sie schmeckt stark sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, und zieht aus der Luft schnell Feuchtigkeit an, wodurch sie klebrige Beschaffenheit annimmt. Auch von Alkohol wird sie in jedem Verhältnisse gelöst; in Aether ist sie wenig löslich.

Zu ihrer Darstellung empfiehlt Heintz folgendes Verfahren: Zwei Theile Zucker werden in einer geräumigen Schale mit 7 Thln. ordinärer Salpetersäure von 1,27 specif. Gewicht gemischt und bis zu beginnender Gasentwickelung erhitzt. Sobald salpetrige Säure anfängt aufzutreten, muss die Schale vom Feuer abgenommen werden. Durch die nun erfolgende Reaction erhöht sich die Temperatur bis auf 90° C. Erst wenn sie wieder auf 60° C. herabgesunken ist, wird diese Schale aufs Neue gelinde erwärmt und die Temperatur der hellgelben Flüssigkeit so lange auf 60° C. erhalten, bis sie anfängt, sich zu bräunen. In diesem Stadium ist die Salpetersäure vollkommen zersetzt.

Die erhaltene Masse wird mit wenig Wasser verdünnt, die etwa ausgeschiedene Oxalsäure entfernt, die Flüssigkeit darauf mit kohlensaurem Kali schwach übersättigt und hernach mit so viel Essigsäure versetzt, dass sie stark darnach riecht. Nach mehreren Wochen oder Monaten ist im Wasser schwer lösliches, saures, zuckersaures Kali auskrystallisirt. Es wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser mit Zusatz von Thierkohle gereinigt. Aus den vereinigten Mutterlaugen erhält man durch Eindampfen noch mehr davon.

Das daraus zuletzt Krystallisirende ist ein Gemenge von saurem zuckersaurem und saurem oxalsaurem Kali. Um auch hieraus noch reines zuckersaures Salz zu gewinnen, wird das Salzgemisch in Essigsäure enthaltendem Wasser heiss gelöst, und diese Lösung mit überschüssigem essigsaurem Kalk vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedunstet und darauf mit Ammoniak übersättigt, welches zuckersauren Kalk niederschlägt. — Durch Kochen dieses auf dem Filter mit wenig Wasser gewaschenen Kalksalzes mit kohlensaurem Kali erhält man neutrales zuckersaures Kali in Lösung; nach Zusatz von Essigsäure krystallisirt dann das saure Salz aus, welches wie vorhin durch Umkrystallisiren mit Thierkohle zu reinigen ist. — Man gewinnt auf diese Weise nach

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. Bd. 49, S. 280; Bd. 52, S. 318; Bd. 65, S. 332. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 21, S. 1. — [3]) Daselbst Bd. 26, S. 1 und Bd. 30, S. 302. — [4]) Daselbst Bd. 27, S. 113. — [5]) Daselbst Bd. 30, S. 313; Bd. 33, S. 117; Bd. 113, S. 4. — [6]) Annalen der Physik Bd. 61, S. 315; Bd. 105, S. 211; Bd. 106, S. 93. Journal für prakt. Chemie Bd. 81, S. 134.

Heintz aus 3 Pfd. Zucker etwa 160 Grm., also fast 11 Proc. reines saures zuckersaures Kali.

Zur Darstellung der Zuckersäure aus diesem Salz verwandelt Heintz dasselbe durch Fällen mit schwefelsaurem Cadmiumoxyd in zuckersaures Cadmiumoxyd (s. d.), und zersetzt letzteres mit Schwefelwasserstoff. Die von Schwefelcadmium abfiltrirte saure Lösung wird im Wasserbade zur Syrupconsistenz gebracht und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure zur festen spröden Masse eingetrocknet. Statt der Cadmiumverbindung wird man auch das reine essigsäurefreie Bleisalz benutzen können.

Die Zuckersäure bildet sich zugleich mit Schleimsäure auch aus dem Milchzucker durch Oxydation mit Salpetersäure (Liebig).

Die Verwandlungen der Zuckersäure sind noch wenig studirt. — Beim Erhitzen wird sie zersetzt, giebt dabei aber nicht wie die Weinsäure und verwandte andere Säuren den Geruch nach verbranntem Zucker aus. Auch die concentrirte Lösung erleidet beim Erhitzen bis zum Sieden Zersetzung. — Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie unter Entwickelung von Stickoxydgas zu Oxalsäure oxydirt. — Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure erzeugt sie Ameisensäure und Kohlensäure. — Salpetersaures Silberoxyd wird in wässriger Lösung selbst beim Kochen von reiner Zuckersäure nicht verändert. Wird aber die Lösung mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich aus der Lösung nach einiger Zeit metallisches Silber ab. Beim Kochen derselben bekleiden sich die Wände des Gefässes sofort mit einem glänzenden Metallspiegel. — Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sich mit Zuckersäure in essigsaures und oxalsaures Salz. — Die verdünnte wässrige Lösung der Zuckersäure, nicht die concentrirte, erleidet beim Stehen an der Luft bald Veränderung und bedeckt sich mit Schimmel.

Zuckersaure Salze. Die Zuckersäure ist eine zweibasische Säure [1]). Sie theilt mit der Weinsäure die Eigenschaft, mit Kali und Ammoniak in Wasser schwer lösliche Salze zu erzeugen. Die nachstehend beschriebenen Salze sind meist von Heintz untersucht.

Zuckersaures Kali: $2KO \,.\, C_{12}H_8O_{14}$, wird leicht durch Neutralisation der Säure oder des sauren Salzes mit kohlensaurem Kali erhalten, ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz eine weisse krystallinische Salzkruste.

Saures zuckersaures Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}H_8O_{14}$, krystallisirt in feinen zu lockeren Rinden vereinigten Nadeln. Seine Darstellung aus der rohen Zuckersäure ist schon oben angegeben. Es ist in kaltem Wasser

[1]) Heintz hält die Zuckersäure für eine sechsbasische Säure, nachdem er ein Bleisalz von der Zusammensetzung $C_{12}H_4Pb_6O_{16}$ dargestellt hat. Dieses Salz hat offenbar eine ähnliche Constitution, wie das S. 256 beschriebene bleisalicylsaure Bleioxyd und das bleigallussaure Bleioxyd (S. 296). Ich halte aus einfachen theoretischen Gründen die Existenz einer sechsbasischen, und überhaupt einer mehr als dreibasischen Säure dieser Art für durchaus unwahrscheinlich.

ziemlich schwer (in 89 Thln. von 7° C.), in heissem Wasser leicht löslich. Aus nicht zu verdünnter Lösung des neutralen Salzes scheidet es sich beim Vermischen mit Zuckersäure häufig als ein Krystallbrei ab; aus verdünnter Lösung erfolgt die Krystallisation langsamer und ist oft erst nach mehreren Tagen beendet. Es schmeckt und reagirt sauer.

Zuckersaures Natron. Sowohl das neutrale, wie das saure Salz sind leicht in Wasser löslich und nicht krystallisirt erhalten.

Zuckersaures Ammoniak. Die neutrale Verbindung hinterbleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure als gummöse Masse. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix} H_4 NO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{12} H_8 O_{14}$, ist wie das saure Kalisalz in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; es erfordert davon bei 15° C. 82 Thle., aber nur 4 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Es krystallisirt in kleinen harten, concentrisch gruppirten Prismen, reagirt und schmeckt sauer.

Zuckersaurer Baryt: $2 BaO . C_{12} H_8 O_{14}$, fällt beim Vermischen des neutralen zuckersauren Kalis mit Chlorbaryum in der Kälte in Flocken, bei Siedhitze krystallinisch nieder, ist in Wasser wenig löslich. Von Zuckersäure wird es gelöst. Diese Lösung des sauren Salzes trocknet beim Abdampfen zu einer gummösen Masse ein.

Zuckersaurer Strontian: $2 SrO . C_{12} H_8 O_{14} + 3 HO$ (Seckamp), ist ebenfalls in Wasser wenig löslich, wird wie das Barytsalz gewonnen.

Zuckersaurer Kalk: $2 CaO . C_{12} H_8 O_{14} + 2 HO$, fällt beim Vermischen des neutralen Kalisalzes mit Chlorcalcium in der Kälte in Flocken, aus heisser Lösung in mikroskopischen rhombischen Säulen nieder.

Zuckersaure Magnesia: $2 MgO . C_{12} H_8 O_{14} + 6 HO$ (bei 100° C.), erhält man durch Kochen der Lösung des sauren Kalisalzes oder der Säure selbst, mit nur so viel Magnesia, dass die Flüssigkeit ihre saure Reaction nicht ganz verliert. Es scheidet sich dabei als weisses Krystallmehl ab, ist in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich.

Zuckersaures Zinkoxyd: $2 ZnO . C_{12} H_8 O_{14} + 2 HO$, fällt beim Vermischen kochender Lösungen von neutralem zuckersaurem Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd nieder. Es ist in kaltem Wasser kaum, und auch in heissem Wasser schwer löslich. Aus der siedend heiss filtrirten wässrigen Lösung setzt es sich beim Erkalten in kleinen Krystallen ab von obiger Zusammensetzung. — Man gewinnt es auch durch Auflösen von Zink in heisser Zuckersäurelösung als weisses körniges Pulver, welches nach Heintz nur 1 At. Krystallwasser enthält.

Zuckersaures Bleioxyd: $2 PbO . C_{12} H_8 O_{14}$ (bei 80° C.), fällt beim Vermischen heisser (nicht siedender) Lösungen von saurem zuckersaurem Ammoniak und neutralem essigsaurem Bleioxyd in Essigsäure als käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag zu Boden. Es kann bei 80° C. getrocknet werden und bildet dann ein weisses Pulver. Bei 100° C. erleidet es theilweise Zersetzung. Werden jene essigsauren Lö-

sungen kochend heiss gemischt, so fällt das Salz als zusammenklebender, schwer auszuwaschender Niederschlag zu Boden (Heintz).

Eine Doppelverbindung dieses Salzes mit 2 At. salpetersaurem Bleioxyd erhält man nach Heintz durch Kochen des neutralen Kalisalzes mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd. Es setzt sich aus der erkaltenden, von den zuerst niederfallenden harzartigen Flocken abgegossenen Flüssigkeit in feinen, weissen, sechsseitigen Blättchen ab, verpufft beim Glühen.

Ein Doppelsalz mit Chlorblei: $2 PbO . C_{12} H_8 O_{14} + 2 Pb Cl$, wird nach Heintz erhalten, wenn man den Niederschlag, welchen neutrales zuckersaures Kali in Chlorbleilösung erzeugt, in einer kochenden, stark verdünnten Chlorbleilösung auflöst. Es scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit in kleinen Krystallblättchen aus, und bildet nach dem Trocknen ein weisses perlmutterglänzendes Pulver. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird auch in kochendem Wasser nur wenig gelöst.

Tetrablei-zuckersaures Bleioxyd: $2 PbO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Pb_4 \end{matrix} \right\} O_{14}$. Dieses Salz, dessen grosser Blei- und geringer Wasserstoffgehalt Heintz veranlasst hat, die Zuckersäure für eine sechsbasische Säure anzusprechen (s. S. 680), wird durch Fällung von saurem zuckersaurem Kali mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd und mehrstündiges Sieden der Mischung erhalten; es stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schweres weisses Pulver dar (Liebig). Nach Heintz bedient man sich hierzu besser des basisch-essigsauren Bleioxyds. Man braucht dann die Mischung nur eine halbe oder höchstens eine Stunde zu kochen.

Zuckersaures Cadmiumoxyd: $2 Cd O . C_{12} H_8 O_{14}$, setzt sich beim Vermischen kochender Lösungen von neutralem zuckersaurem Kali und schwefelsaurem Cadmiumoxyd und bei fortgesetztem Kochen als weisses, schweres, leicht auszuwaschendes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver ab. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslicher in heissem Wasser. Geschieht jene Fällung in der Kälte, so schlägt sich das Salz in weissen, schwer auszuwaschenden Flocken nieder, welche beim Kochen harzartig zusammenkleben, und zuletzt erhärten.

Zuckersaures Silberoxyd: $2 AgO . C_{12} H_8 O_{14}$. Man erhält es durch Fällen von überschüssigem neutralem Kalisalz mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als weissen Niederschlag. Derselbe bleibt auch beim Kochen weiss und wird krystallinisch.

Zuckersaures Aethyloxyd: $2 C_4 H_5 O . C_{12} H_8 O_{14}$. Diese Verbindung erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in absolut-alkoholische Lösung von Zuckersäure, Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Extrahiren mit Aether nach der Verdunstung desselben, als bitter schmeckenden Syrup. Doch ist sie, auf diese Weise dargestellt, nicht rein, sondern mit einer nicht zu entfernenden sauren Substanz gemengt. Rein gewinnt man sie nach Heintz aus ihrer Verbindung mit Chlorcal-

cium, welche sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-alkoholische Lösung von zuckersaurem Kalk in weissen, durch Waschen mit absolutem Alkohol leicht zu reinigenden Krystallen abscheidet.

Diese nach der Formel $2\,C_4H_5O \cdot C_{12}H_8O_{14} + CaCl$ zusammengesetzte Verbindung wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Alkohol vermischt und dann mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt. Das Ganze wird im Vacuum über Schwefelsäure möglichst schnell zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol übergossen und dann mit viel Aether vermischt. Die abfiltrirte Lösung, unter der Glocke der Luftpumpe möglichst schnell verdunstet, hinterlässt den Zuckersäureäther als vollkommen farblose, dicke syrupartige Flüssigkeit, welche alsbald krystallinisch gesteht. Derselbe schmeckt bitter, schmilzt beim Erhitzen leicht, geräth sehr bald ins Kochen und bräunt sich dann unter Zersetzung.

Der Zuckersäureäther ist in Wasser und Alkohol leicht, etwas weniger in Aether löslich. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdampfen erhält man wieder Krystalle jener Chlorcalciumverbindung. — Leitet man in die Auflösung des Zuckersäureäthers in wasserfreiem Aether trocknes Ammoniakgas, so entsteht ein Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Sacharamid, dem Amid zu Zuckersäure, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_8O_{12})'' \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$, besteht. — Eine Aetherzuckersäure ist noch nicht dargestellt.

Aus dem Kohlenoxyd-Kalium sich ableitende Säuren.

Kohlenoxyd-Kalium. Leitet man vollkommen trocknes, reines Kohlenoxydgas über Kalium, welches in einer weiten Röhre zum Schmelzen erhitzt ist, so wird das Gas davon absorbirt, und das dabei an den Wandungen sich ausbreitende, zuerst grün sich färbende Kalium verwandelt sich zuletzt in eine schwarze, nach dem Erkalten leicht abzulösende amorphe Masse, welche aus einer Verbindung von Kohlenoxyd mit Kalium besteht (Liebig[1]) und nach der allgemeinen Formel $K_n C_{2n} O_{2n}$, zusammengesetzt ist (Brodie[2]). Ihr Atomgewicht ist noch zu bestimmen.

Dieselbe Substanz bildet sich bei der Kaliumbereitung und sammelt sich theils in der kupfernen Vorlage, theils und am reinsten in den mit Steinöl gefüllten weiteren Vorlagsflaschen an (Heller[3], Lerch[4]).

Diese aus den Vorlagsflaschen genommene Substanz lässt sich auf die Weise reinigen, dass man sie bei Abschluss der Luft aufs Filter

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 11, S. 182. — [2]) Daselbst Bd. 113, S. 358. — [3]) Daselbst Bd. 34, S. 232. — [4]) Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien Bd. 45, zweite Abtheilung; im Auszuge: Annalen der Chemie Bd. 124, S. 20 ff.

bringt, das noch anhaftende Steinöl durch Auspressen rasch und möglichst gut entfernt, und dann schnell im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Sie ist ein zartes, schwarzes, stark abfärbendes Pulver.

Diese merkwürdige Verbindung zeigt nach Lerch folgendes Verhalten. In trocknem Steinöl und anderen wasser- und sauerstofffreien Oelen hält sie sich bei nicht gar zu langem Aufbewahren unverändert. Auch an trockner Luft erleidet sie keine sichtbare Veränderung. Feuchte Luft wirkt augenblicklich zersetzend darauf. Sie erwärmt sich unter Aufnahme von Feuchtigkeit beträchtlich, fängt an zu rauchen, entzündet sich und verbrennt. Schon die Feuchtigkeit der Hand oder des Filtrirpapiers reicht hin, um Entzündung und Verbrennung einzuleiten.

Wirkt die Feuchtigkeit langsam und auf geringere Mengen der Substanz ein, so erfolgt nur geringe Erwärmung und keine Verbrennung. Die eintretende Veränderung giebt sich durch einen Farbenwechsel zu erkennen, indem die schwarze Masse kirschroth wird. Sie wird später feucht, zerfliesst theilweise, und nimmt zuletzt eine gelbe Farbe an. Zuweilen färbt sich die Masse an der Luft, ohne zuvor roth zu werden, gleich gelb.

Trocknes Sauerstoffgas wird nicht davon aufgenommen, aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit unter bedeutender Erhitzung rasch absorbirt. — Wird die schwarze Masse bei Abschluss von Luft mit Wasser in Berührung gebracht, so tritt neben bedeutender Erhitzung noch eine Gasentwickelung ein. Lerch hält das Gas für Wasserstoff. Nach Beendigung der Reaction ist die wässrige, stark alkalisch reagirende Lösung nur schwach gefärbt. Salzsäure erzeugt darin hernach eine beträchtliche Gasentwickelung von Kohlensäure, nach Lerch herrührend von einem Gehalt der scheinbar reinen Substanz an kohlensaurem Kali.

Wird die schwarze Masse bei Zutritt der Luft mit Wasser behandelt, so treten dieselben Erscheinungen auf, aber die Lösung färbt sich dunkel rothgelb und scheidet häufig rhodizonsaures Kali als cochenillerothes Pulver ab.

Aether und Alkohol bewirken eine ähnliche Zersetzung wie Wasser. Die Berührung der Masse mit diesen Flüssigkeiten verursacht Zischen und Temperaturerhöhung und Entwickelung eines farblosen Gases, dessen Menge Lerch für noch beträchtlicher hält, als bei der Behandluug mit Wasser. Die Lösungen erscheinen entweder gar nicht gefärbt, oder nur etwas schmutzig; sie reagiren stark alkalisch. Die Substanz bleibt als schwarze schmierige Masse zurück. Kommt dieselbe nach der Behandlung mit Alkohol an die Luft, so wird sie nie gelb, sondern immer granatroth. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, färbt sie sich augenblicklich roth, und löst sich dann ohne Gasentwickelung in Wasser auf. Diese Lösung hat eine tief rothgelbe Farbe; beim Stehen an der Luft wird sie allmälig entfärbt und zuletzt blassgelb.

Lerch hat die intacte schwarze Masse, sodann die mit Alkohol in Berührung gewesene und die nach Behandlung mit Alkohol der Ein-

wirkung der Luft ausgesetzt gewesene Substanz mit Salzsäure digerirt, und auf diese Weise versehiedene Säuren von höehst merkwürdiger Zusammensetzung dargestellt.

Wird die noeh intaete sehwarze Masse, welehe das reine Kohlenoxyd-Kalium enthält, mit Salzsäure zersetzt, so resultirt eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welehe eine dem Kohlenoxyd-Kalium entspreehende Zusammensetzung hat, aber statt Kalium Wasserstoff enthält. Lereh betrachtet sie naeh der Formel $C_{20} H_{10} O_{20} = 4 HO . C_{20} H_6 O_{16}$ zusammengesetzt, und nennt sie „Trihydroearboxylsäure“.

Aus der mit Alkohol behandelt gewesenen, aber noeh vollkommen sehwarzen Masse, seheidet Salzsäure eine in sehwarzen Nadeln krystallisirende Säure von der Zusammensetzung: $C_{20} H_8 O_{20} = 4 HO . C_{20} H_4 O_{16}$, ab. Lereh nennt sie „Dihydroearboxylsäure“.

Aus der naeh Behandlung mit Alkohol der Luft ausgesetzt gewesenen, bereits etwas veränderten Masse, krystallisiren naeh Zersetzung mit Salzsäure mehr oder weniger dunkle, granatrothe, fast sehwarze Nadeln von der Zusammensetzung: $C_{20} H_6 O_{20} = 4 HO . C_{20} H_2 O_{20}$, von Lereh „Hydroearboxylsäure“ genannt.

Wenn die Masse dureh längere Einwirkung der Luft vollends roth geworden ist, dann lässt sieh dureh Salzsäure keine jener drei Säuren mehr abseheiden. Sie besteht nun aus einem Kalisalz, welchem die Säure $C_{20} H_4 O_{20} = 4 HO . C_{20} O_{16}$ entsprieht. Diese von Lerch „Carboxylsäure“ genannte Säure lässt sieh aus jenem Salze nieht unzersetzt abseheiden, sondern verwandelt sieh unter Aufnahme der Elemente von Wasser in Rhodizonsäure.

In welehen Beziehungen jene vier Säuren bezüglieh ihrer Zusammensetzung zu einander stehen, ist aus folgender Zusammenstellung ihrer Formeln ersiehtlieh:

Trihydroearboxylsäure . . .	$C_{20} H_{10} O_{20}$	$= 4 HO . C_{20} H_6 O_{16}$,
Dihydroearboxylsäure	$C_{20} H_8 O_{20}$	$= 4 HO . C_{20} H_4 O_{16}$,
Hydroearboxylsäure	$C_{20} H_6 O_{20}$	$= 4 HO . C_{20} H_2 O_{16}$,
Carboxylsäure	$C_{20} H_4 O_{20}$	$= 4 HO . C_{20} O_{16}$.

Lereh vermuthet, dass dieselben aus den entsprechend zusammengesetzten Kaliumverbindungen hervorgehen, welche da, wo jene Wasserstoffatome besitzen, eben so viele Kaliumatome enthalten, und dass diese versehiedenen, um je 2 Atome Kalium ärmeren Verbindungen aus dem Kohlenoxyd-Kalium dureh Oxydation hervorgehen, wobei jedesmal 2 At. Kalium als Kaliumoxyd ohne Substitution austreten, im Sinne folgender Gleiehungen:


$$C_{20} K_{10} O_{20} + 2 O = C_{20} K_8 O_{20} + 2 KO,$$

$$C_{20} K_8 O_{20} + 2 O = C_{20} K_6 O_{20} + 2 KO,$$

$$C_{20} K_6 O_{20} + 2 O = C_{20} K_4 O_{20} + 2 KO.$$

Trihydrocarboxylsäure: $C_{20} H_{10} O_{20} = 4 HO . C_{20} H_6 O_{16}$ (Lerch). Frisches, schwarzes, kaliumfreies Kohlenoxydkalium, wie es aus den bei der Kaliumbereitung benutzten, Steinöl enthaltenden Vorlagsflaschen genommen ist, bei Abschluss der Luft filtrirt und vom anhängenden Oel durch Pressen schnell möglichst befreit, wird in Weingeist eingetragen, welcher zuvor mit einer hinreichenden Menge Salzsäure versetzt ist. Dabei entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure und Chlorkalium scheidet sich ab. Wird die davon abfiltrirte, fast farblose Flüssigkeit unter Abschluss der Luft verdunstet, so setzt sich die gebildete Trihydrocarboxylsäure in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln ab. Die späteren, theils schiefergrau, theils mehr oder weniger röthlich, theils auch schwarz gefärbten Krystallisationen enthalten Dihydrocarboxylsäure beigemengt. Die röthliche Färbung erscheint nur dann, wenn Ammoniak Zutritt fand. — Die farblosen Trihydrocarboxylsäurekrystalle sind nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Weingeist rein.

Zweckmässiger bereitet man die Trihydrocarboxylsäure aus der Dihydrocarboxylsäure durch Einführung von Wasserstoff mittelst Zink und Schwefelsäure, Jodwasserstoff oder Schwefelwasserstoff, am besten auf folgende Weise:

Unreine Dihydrocarboxylsäure wird in Alkohol gelöst, und durch die gesättigte Lösung in einer gut verschliessbaren Flasche Schwefelwasserstoff geleitet. Die dunkel päonienrothe Farbe der Lösung nimmt dabei mehr und mehr ab, und zuletzt ist die Lösung ganz farblos oder höchstens schwach gelblich gefärbt. Schon während der Entfärbung setzt sich die gebildete Trihydrocarboxylsäure in weissen, seideglänzenden, mitunter ziemlich langen Nadeln ab, mit Schwefelkrystallen gemengt. Beim längeren Stehen der gut verschlossenen Flasche in der Kälte scheidet sich noch mehr davon ab.

Zuweilen und besonders, wenn die Lösung der Dihydrocarboxylsäure vollständig gesättigt war, krystallisirt während des längere Zeit andauernden Einleitens des Schwefelwasserstoffs ein kleiner Theil der unveränderten Säure aus, und entgeht dann dadurch, dass er von den anderen Krystallen eingeschlossen wird, leicht der Reduction. Dies kann jedoch durch häufiges Schütteln gleich zu Anfang der Operation leicht vermieden werden.

Die Krystalle werden schliesslich auf einem Filter gesammelt, daselbst mit kaltem Weingeist gewaschen und dann in der möglichst kleinsten Menge heissen, etwas schwefelwasserstoffhaltigen Wassers gelöst. Diese Lösung wird unmittelbar wieder in eine verschliessbare, Schwefelwasserstoffgas statt Luft enthaltende Flasche filtrirt, und darin erkalten gelassen. Die während dem auskrystallisirte Trihydrocarboxylsäure wird wieder mit Weingeist gewaschen, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Alle diese Operationen sind thunlichst rasch auszuführen, und ist dabei der Zutritt der Luft möglichst abzuhalten, weil diese die Trihydrocarboxylsäure wieder in Dihydrocarboxylsäure verwandelt. Da dies

nicht ganz zu vermeiden ist, so erhält man immer nur einen Theil der letztgenannten Säure in jene verwandelt.

Die Trihydrocarboxylsäure bildet im reinen Zustande weisse seideglänzende Nadeln. Auch unter dem Mikroskop erscheint sie vollkommen farblos, durchsichtig und als langgestreifte Säulen, von denen oft mehrere büschelförmig zusammenhängen. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Die Lösungen sind farblos und reagiren sauer; beim Stehen an der Luft färben sie sich bald schwach rauchgrau, später röthlich und zuletzt scheiden sich schwarze Krystalle von Dihydrocarboxylsäure aus.

Im trocknen Zustande hält sie sich an der Luft ziemlich lange unverändert; sie nimmt erst nach einiger Zeit eine helle schiefergraue Farbe an, und wird endlich an der Oberfläche schwarz. Im feuchten Zustande färbt sie sich schnell schwarz und erfährt eine vollständige Oxydation zu Dihydrocarboxylsäure. Ist die Luft stark ammoniakhaltig, so tritt nebenbei auch eine rothe Färbung ein durch Bildung von Ammoniaksalz. — Die nämliche Veränderung wie durch feuchte Luft erleidet die Trihydrocarboxylsäure auch durch Trocknen bei 100° C. Stärker erhitzt, verbrennt sie ohne Rückstand.

Auf ähnliche Weise wirken Chlor, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel. Die Trihydrocarboxylsäure wird in wässriger Lösung durch einige Tropfen Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, schnell roth gefärbt und in Dihydrocarboxylsäure verwandelt. Auf Zusatz von mehr Salpetersäure verschwindet die rothe Farbe wieder, und die Flüssigkeit wird zuletzt vollkommen farblos. Werden die Krystalle der Trihydrocarboxylsäure mit Salpetersäure übergossen, so erhält man unter Entwickelung von Stickoxydgas eine farblose Flüssigkeit, woraus Oxycarboxylsäure in harten farblosen Prismen auskrystallisirt.

Durch Salzsäure wird sie nicht verändert. Die Trihydrocarboxylsäure giebt mit allen Basen Salze, mit den Alkalien lösliche, mit den anderen Metalloxyden schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen. Sie sind aber sämmtlich so leicht veränderlich, dass keins derselben im reinen Zustande hat gewonnen werden können. Sie können nur bei völligem Abschluss der Luft dargestellt werden, und färben sich bei Luftzutritt theils sofort, theils nach kurzer Zeit schwarz oder roth, wobei sie in Salze der Dihydrocarboxylsäure oder der Carboxylsäure übergehen.

Dihydrocarboxylsäure: $C_{20}H_8O_{20} = 4HO . C_{20}H_4O_{16}$ (Lerch). Sie entsteht durch Einwirkung der Luft auf das aus dem rohen Kohlenoxyd-Kalium erhaltene, durch Behandlung mit Säuren gewonnene Product. Lerch empfiehlt dazu folgendes Verfahren.

Die bei der Kaliumbereitung in den Vorlagsflaschen sich ansammelnde schwarze, noch Kalium einschliessende Masse wird in einem hohen geräumigen Cylinder mit noch so viel Steinöl übergossen, dass dieses eine etwa zwei Finger hohe Oelschicht darüber bildet, und dann mit starker Salzsäure oder Essigsäure in kleinen Portionen versetzt,

bis die Gasentwickelung aufhört und die Flüssigkeit anfängt schwach sauer zu reagiren. Während der Operation muss die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umgerührt und der Cylinder mit einer Porcellanschale lose bedeckt gehalten werden. Der wässrige Inhalt des Cylinders erstarrt nach beendeter Operation zu einem Krystallbrei. Derselbe wird, nachdem die Oelschicht davon abgenommen ist, mit starkem Weingeist ausgewaschen (wo bei Anwendung von Essigsäure das gebildete essigsaure Kali in Lösung geht) und dann mit salzsäurehaltigem Weingeist ausgekocht.

Man erhält so endlich eine kirschrothe Lösung, woraus beim Verdunsten des Alkohols schwarze Krystalle von Dihydrocarboxylsäure sich abscheiden. Sie lässt sich von einer sie verunreinigenden, noch anhängenden braunen Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Zweckmässiger jedoch behandelt man nach Lerch diese unreine Dihydrocarboxylsäure in alkoholischer Lösung auf die S. 686 angegebene Weise mit Schwefelwasserstoff, und übergiesst die mit Weingeist gewaschenen Krystalle der so erhaltenen Trihydrocarboxylsäure gleich auf dem Filter mit heissem Wasser. Diese wässrige, anfangs farblose Lösung nimmt hernach beim Abdampfen an der Luft eine röthliche Farbe an und setzt nach kurzer Zeit chemisch reine Dihydrocarboxylsäure in schwarzen Nadeln ab.

Die Dihydrocarboxylsäure bildet rein schwarze, metallisch glänzende hemiorthotype Krystalle, welche grosse Neigung zur Zwillingsbildung haben. Es sind entweder lange, häufig büschelförmig zusammenhängende Nadeln, oder dünne vier- auch sechsseitige Prismen. Gerieben bildet sie ein dunkelgraues Pulver, fein gepulverter Eisenfeile nicht unähnlich. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die dünneren Krystalle vollkommen durchsichtig, holzgelb bis bräunlich gefärbt, und in gewissen Richtungen violett und pistaziengrün durchscheinend.

Sie ist in Wasser mit kirschrother Farbe löslich, noch leichter löslich in Alkohol, besonders heissem, in Aether schwer löslich. Die alkoholische Lösung ist roth und hat im gesättigten Zustande eine dunkel päonienrothe Farbe. Die verdünnte alkoholische Lösung erscheint bei durchfallendem Lichte roth, bei reflectirtem Lichte violett bis blau. — Jene Lösungen reagiren und schmecken sauer. Sie färben den Speichel rothgelb und die Haut braun, wie Jod.

Die wässrige Lösung wird nach längerem Stehen an der Luft farblos. Beim Abdampfen wird sie allmälig braun, und die Säure gewinnt dabei eine grössere Löslichkeit in dem Grade, dass sich nach mehrmaligem Auflösen und Abdampfen erst dann Krystalle abscheiden, wenn die Flüssigkeit dick geworden ist. Sie trocknet endlich zu einer chocoladebraunen, sehr hygroskopischen Masse ein, welche bei 100° C. Wasser ausgiebt, und blauschwarz wird. Lerch vermuthet, dass die Dihydrocarboxylsäure dabei in Rhodizonsäure übergehe.

Im trockenen Zustande hält sich die Säure, wenn sie vor Einwir-

kung des Ammoniaks geschützt ist, jahrelang unverändert: eben so erträgt sie Erhitzen auf 100° C. Auf Platinblech stärker erhitzt, verliert sie den Metallglanz, und ihre Farbe wird matt grau mit einem Stich ins Gelbe, sie erweicht später und verbrennt endlich ohne Rückstand. Wird sie in einem Röhrchen erhitzt, so bildet sich ein geringer Wasserbeschlag und es erscheint ein violetter Dampf, welcher bei nachheriger Condensation durch Erkalten die unveränderte Säure als krystallinisches Sublimat absetzt.

Bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie partiell unter Zersetzung, und die Röhre bedeckt sich mit einem glänzenden Kohlenspiegel. Der grösste Theil der Kohle bleibt am Boden des Gefässes in der Form der Krystalle zurück.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verändern die Dihydrocarboxylsäure nicht. — Durch reducirend wirkende Körper wird sie in Trihydrocarboxylsäure verwandelt. — Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, wirken heftig darauf ein, und verwandeln sie in Oxycarboxylsäure.

Die Salze der Dihydrocarboxylsäure sind eben so leicht veränderlich, wie die der Trihydrocarboxylsäure, und können nur bei völligem Luftabschluss im reinen Zustande dargestellt werden. Die Salze, welche sie mit den Alkalien bildet, sind schwarz, in Wasser löslich und krystallisirbar. In den Lösungen anderer Metalle erzeugt sie blaue oder rothe Niederschläge. Alle diese Verbindungen gehen bei Zutritt von Luft in Carboxylsäure und rhodizonsaure Salze über.

Dihydrocarboxylsaures Kali: $4\,KO.C_{20}H_4O_{16}$. Dieses Salz fällt beim Eintragen einer weingeistigen Lösung der Dihydrocarboxylsäure in überschüssige alkoholische Kalilösung sofort als schwarzer Niederschlag zu Boden, welcher, unter dem Mikroskop betrachtet, aus dunkel blauschwarz gefärbten Nadeln besteht. Es zersetzt sich an der Luft ausserordentlich leicht, und muss deshalb in einem mit Wasserstoff gefüllten Raume gewaschen werden. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, röthet es sich fast augenblicklich, und verwandelt sich dabei in carboxylsaures Kali: $4\,KO.C_{20}O_{16}$.

Das schwarze, noch unveränderte Salz ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist tief rothgelb gefärbt und reagirt neutral. Bei einer gewissen Wassermenge erfolgt keine vollständige Lösung, und es scheidet sich dann ein violettes, schwer lösliches Pulver ab. Wird die kalt bereitete wässrige Lösung erwärmt, so nimmt sie eine schwach alkalische Reaction an. Beim raschen Abdampfen krystallisirt dann ein graues Salz von der Zusammensetzung: $C_{20}HK_3O_{20} = \left.\begin{matrix}3\,KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{20}O_{16}$, d. i. saures carboxylsaures Kali, sodann krokonsaures Kali und eine kleine Menge oxalsaures Kali aus. Wird der alkalisch reagirende Rückstand wieder gelöst und aufs Neue abgedampft, so verschwindet die alkalische Reaction

und es erscheinen nun bloss Krystalle von krokonsaurem Kali, von einer kleinen Menge oxalsauren Salzes begleitet.

Die kalt bereitete wässrige Lösung des Salzes wird auch beim Stehen an der Luft rasch zersetzt. Ihre Farbe wird nach und nach blasser, und zuletzt ist sie nur noch blassgelb gefärbt. Diese Farbenveränderung geht von der Oberfläche aus. Zugleich nimmt die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction an. Beim Abdampfen der erblassten Flüssigkeit krystallisirt krokonsaures Kali, später oxalsaures Kali.

Wird das schwarze dihydrocarboxylsaure Kali statt in kaltem in kochendem Wasser gelöst, so scheidet sich daraus ebenfalls jenes saure carboxylsaure Kali in kleinen glänzenden, blaugrünen Krystallen ab, welche ein prachtvoll grünblau schillerndes Krystallhäutchen bilden. Die Mutterlauge reagirt alkalisch.

Hydrocarboxylsäure: $C_{20}H_6O_{20} = 4HO.C_{20}H_2O_{16}$ (Lerch). Diese Säure hat Lerch einmal zufällig bei der Darstellung der Dihydrocarboxylsäure aus einer schwarzen Masse erhalten, welche schon zum Theil verändert war. Die nach der S. 688 angegebenen Darstellungsmethode gewonnene weingeistige Lösung war in diesem Falle nicht päonien-, sondern kirschroth gefärbt, und beim Verdunsten des Alkohols krystallisirte zuerst die Hydrocarboxylsäure in langen, dunkel gefärbten Nadeln aus. Später erschienen Krystalle von Chlorkalium.

Aus Weingeist umkrystallisirt, stellt sie dunkel rothbraune bis schwarzbraune, lange Säulen dar. Unter dem Mikroskop erscheinen diese durchsichtig, dunkel granatroth und brechen das Licht schwach grün und violett.

Sie löst sich in Alkohol mit kirschrother Farbe, die Lösung reagirt sauer. Durch Wasser wird sie augenblicklich in Dihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure zerlegt:

$$2\,\underbrace{(C_{20}H_6O_{20})}_{\text{Hydrocarboxylsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_{20}H_8O_{20}}_{\text{Dihydrocarboxylsäure}} + 2\,\underbrace{(C_{10}H_4O_{12})}_{\text{Rhodizonsäure.}}$$

Die Verbindungen und das Verhalten der Hydrocarboxylsäure sind aus Mangel an Material nicht weiter untersucht.

Carboxylsäure: $C_{20}H_4O_{20} = 4HO.C_{20}O_{16}$ (?). Diese Säure ist noch nicht im freien Zustande bekannt, nur einige ihrer Salze sind von Lerch dargestellt. Dieselben bilden sich aus den Verbindungen der Di- und Trihydrocarboxylsäure bei Zutritt der Luft durch Oxydation des Wasserstoffs, welcher als Wasser austritt. Die neutralen Salze enthalten keinen Wasserstoff.

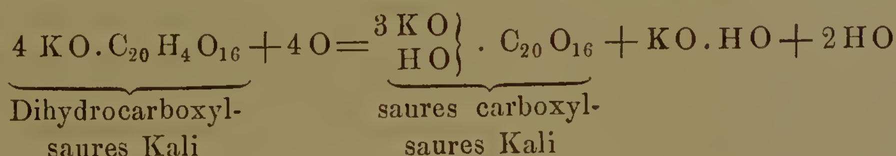
Versucht man die Säure aus diesen Salzen abzuscheiden, so nimmt sie sofort die Elemente von Wasser auf, und verwandelt sich damit in Rhodizonsäure:

$$\underbrace{C_{20}H_4O_{20}}_{\text{Carboxylsäure}} + 4\,HO = 2\,\underbrace{(C_{10}H_4O_{12})}_{\text{Rhodizonsäure.}}$$

Lerch vermuthet, dass die Carboxylsäure sich bei Anwendung von Alkohol statt Wasser werde darstellen lassen.

Carboxylsaures Kali: $4 KO . C_{20} O_{16}$. Dieses schöne rothe Salz bildet sich aus dem schwarzen dihydrocarboxylsauren Kali beim Stehen an der Luft durch Oxydation der vier Wasserstoffatome, durch welche dieses Salz sich von jenem unterscheidet.

Saures carboxylsaures Kali: $\left.\begin{matrix} 3 KO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{20} O_{16}$. Seine Bildung aus dem schwarzen dihydrocarboxylsauren Kali beim Auflösen in kochendem Wasser ist schon S. 689 besprochen. Sie erfolgt durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff unter Freiwerden von Kalihydrat und Wasser:



$$\underbrace{4 KO . C_{20} H_4 O_{16}}_{\text{Dihydrocarboxyl-saures Kali}} + 4 O = \underbrace{\left.\begin{matrix} 3 KO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{20} O_{16}}_{\text{saures carboxyl-saures Kali}} + KO . HO + 2 HO$$

Statt jenes schwarzen Salzes kann man unmittelbar auch die ursprüngliche schwarze Masse, das rohe Kohlenoxyd-Kalium, zur Darstellung des sauren carboxylsauren Kalis benutzen. Wird dieselbe in kochendem Wasser gelöst, und die filtrirte rothgelbe Lösung abgekühlt, so krystallisirt das Salz aus.

Dasselbe bildet ein aus kleinen glänzenden, blaugrünen Krystallen bestehendes, prachtvoll schillerndes Krystallhäutchen. Es wird durch Waschen mit wenig kaltem Wasser gereinigt, und stellt dann ein blaugrün glänzendes Krystallmehl dar, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchsichtigen, kermesrothen, sechsseitigen, schief rhombischen Prismen besteht, die das Licht grünblau und violett reflectiren.

Es ist im Wasser weniger löslich als die rothe neutrale Verbindung. Die wässrige Lösung ist ebenfalls rothgelb gefärbt. Sie reagirt neutral, lässt sich nicht unzersetzt abdampfen. Wenn beim Abdampfen die Concentration einen gewissen Grad erreicht hat, so scheidet sich daraus rhodizonsaures Kali als schwerlösliches, kermesrothes Pulver ab. — Beim Stehen an der Luft zersetzt sich die Lösung gleichfalls, sie verliert dabei allmälig ihre Farbe und nimmt eine schwach saure Reaction an. Das Salz verwandelt sich dabei langsam in krokonsaures und etwas oxalsaures Kali und eine braune Substanz.

Oxycarboxylsäure: $C_{20} H_{26} O_{46}$ (im Vacuum getrocknet), vielleicht: $4 HO . C_{20} H_4 O_{24} + 18 HO$. — Lerch hat mit diesem Namen die schon oben erwähnte Verbindung belegt, welche aus den Hydrocarboxylsäuren durch Behandlung mit Oxydationsmitteln hervorgeht, und welche sich von der Dihydrocarboxylsäure durch den Mehrgehalt von 8 At. Sauerstoff und 18 At. Wasser unterscheidet.

Werden die Krystalle von Di- oder Trihydrocarboxylsäure mit Salpetersäure übergossen, so erfolgt eine heftige Reaction, unter Aufbrau-

sen entweicht Stickoxydgas, die Krystalle verschwinden, und nach kurzer Zeit erstarrt die vollkommen farblose saure Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse. War die Salpetersäure verdünnt, so erfolgt die Abscheidung der Krystalle erst beim Verdampfen im Vacuum. — Dasselbe Product erhält man durch Behandlung jener Hydrocarboxylsäuren mit Chlor, wenn man sie mit Wasser übergiesst und dann Chlor hineinleitet. Die Krystalle lösen sich nach und nach zu einer farblosen Flüssigkeit, woraus beim Abdampfen im Vacuum die Oxycarboxylsäure auskrystallisirt. Abwaschen mit Wasser und Weingeist genügt, um sie völlig zu reinigen — Eben so wirkt Brom

Die Oxycarboxylsäure krystallisirt in farblosen durchsichtigen harten schiefen rhombischen Prismen, mitunter von der Grösse, dass sich ihre Form mit blossem Auge bestimmen lässt. Sie ist in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und die wässrige Lösung reagirt deshalb kaum merklich sauer. Von verdünnter Salpetersäure wird sie gelöst

Sie hält sich in ammoniakfreier Luft unverändert. — Beim Trocknen bei 100° C. wird sie zersetzt; sie nimmt eine braunrothe Farbe an und löst sich dann in Wasser zu einer kirschrothen Flüssigkeit auf, woraus sich beim Verdampfen Krystalle von Dihydrocarboxylsäure absetzen. Die nämliche Veränderung erfährt die Oxycarboxylsäure bei Behandeln mit warmem Wasser unter Ausgabe eines farblosen Gases, wahrscheinlich Sauerstoff.

Die feste Oxycarboxylsäure verknistert beim Erhitzen, wird dann gelb, braun, verkohlt und verbrennt zuletzt ohne Rückstand. Im trocknen Glasrohr erhitzt, bildet sich zuerst ein bedeutender Beschlag von Wasser, und die Krystalle verknistern; dann erfolgt Zersetzung unter Bildung eines geringen Sublimats.

Wie durch Erhitzen und durch Erwärmen mit Wasser wird die Oxycarboxylsäure auch durch Behandlung mit Basen in Dihydrocarboxylsäure verwandelt, und es haben deshalb Salze derselben nicht dargestellt werden können.

In welcher Form die Oxycarboxylsäure die 18 At. Wasser enthält, welche sie nebst 8 At. Sauerstoff mehr besitzt als die Dihydrocarboxylsäure, und welche sie zugleich mit jenen Sauerstoffatomen so leicht wieder verliert, ist eben so wenig zu bestimmen, als ihre Sättigungscapacität. Wahrscheinlich sind die 18 At. Wasser bloss als Krystallwasser darin enthalten, und besitzt die Oxycarboxylsäure dieselbe Sättigungscapacität, wie die Dihydrocarboxylsäure.

Rhodizonsäure [1]: $3HO.C_{10}HO_9 + 2HO$ (im Vacuum getrock-

[1] Heller, Annalen der Chemie Bd. 24, S. 1. — Thaulow, daselbst Bd. 27. S. 1. — Werner, Journal für prakt. Chemie Bd. 13. S. 404. — Brodie, Quarterly Journal of the Chem. Society, Bd. 12. S. 296; auch in Annalen der Chemie Bd. 113, S. 358. — Will, Annalen der Chemie, Bd. 118, S. 187. — Lerch a. a. O.

net) $= 3\,HO.(C_4H)''' \left[\begin{array}{c} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{array}\right] O_3 + 2\,HO$ (?). Sie entsteht nach Lerch aus der Carboxylsäure durch Spaltung derselben unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers, wenn man die Carboxylsäure aus ihren Salzen abzuscheiden versucht (s. S. 690).

Versetzt man die dunkel rothgelbe Lösung des carboxylsauren Kalis mit Salzsäure, so verschwindet die Farbe, und aus der vollkommen farblosen Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen die Rhodizonsäure in langen, platten, ungefärbten, rhombischen Prismen heraus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist erhält man sie rein.

Die Rhodizonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Sie hat die Eigenschaft, sich beim Erwärmen gelb zu färben, und bei Siedhitze eine morgenrothe Farbe, gleich der Lösung des sauren chromsauren Kalis, anzunehmen. Beim Abkühlen nimmt diese Färbung wieder ab, und nach gänzlichem Erkalten erscheint die Lösung farblos. Diese Farbenveränderung wiederholt sich bei derselben Flüssigkeit, so oft sie erwärmt und abgekühlt wird. Die alkoholische Lösung besitzt diese Eigenschaft nur im geringen Grade, und färbt sich selbst beim Kochen nur etwas gelb.

Im Vacuum über Schwefelsäure hält sich die Rhodizonsäure unverändert. Bei 100° C giebt sie 2 At. Wasser aus und wird schwarz. Stärker erhitzt, erweicht sie, bläht sich auf und zersetzt sich unter Bildung von einer kleinen Menge eines gelben, stark sauer reagirenden Sublimats. Es hinterbleibt poröse Kohle, welche auf dem Platinblech vollständig verbrennt.

Sie färbt die Haut, wie das Jod, braun. An der Luft wird sie durch den Ammoniakgehalt derselben bald verändert, und erscheint zuerst schmutzig gelb, dann braunroth. Sie ist überhaupt ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak. Tränkt man feines Filtrirpapier mit Rhodizonsäurelösung, so zeigt dasselbe die Gegenwart der kleinsten Mengen von Ammoniak da, wo andere Reagenspapiere völlig unverändert bleiben, durch die eintretende gelbe Färbung an. Bei etwas stärkerem Ammoniakgehalt der Luft färbt sich das Papier roth bis dunkel schwarzroth.

Die Salze der Rhodizonsäure bilden sich aus den carboxylsauren Verbindungen durch Aufnahme der Elemente des Wassers und aus den hydro-, dihydro- und trihydrocarboxylsauren Salzen auf gleiche Weise unter gleichzeitiger Oxydation ihrer Radical-Wasserstoffatome. Sie entstehen aus diesen überall da, wo sie mit Luft und Wasser in Berührung kommen. Sie sind meist roth gefärbt.

Rhodizonsaures Kali, saures: $\left.\begin{array}{c} 2\,KO \\ HO \end{array}\right\} . C_{10}HO_9 + 2\,HO$ (im Vacuum getrocknet). Das neutrale Salz mit 3 At. Kaliumoxyd ist noch nicht dargestellt. Bei Behandlung des dihydrocarboxylsauren Kalis mit Wasser scheidet sich (s. S. 689) in der Regel jenes rhodizonsaure

Kali als schwer lösliches cochenillerothes Pulver ab. — Es wird ebenfalls aus dem schwarzen rohen Kohlenoxyd-Kalium durch Behandlung mit Wasser erhalten. Nach Will verfährt man am besten auf folgende Weise.

Das durch Schlämmen mittelst Steinöl von den grösseren Kaliumpartikelchen möglichst befreite feine schwarze Pulver wird nach dem Abpressen des meisten Steinöls wiederholt, zuerst mit starkem Alkohol, dann mit wässrigem Weingeist (welchem zuletzt etwas Essigsäure zugefügt wird) angerührt, bis die abgegossenen Lösungen nicht mehr gefärbt erscheinen und ihre alkalische Reaction ziemlich verloren haben. Das sich hierbei bildende, fast salbenartige, hell gelbrothe, an der Luft mehr und mehr kermesroth werdende Pulver wird dann mit verdünntem Weingeist vollständig ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist reines, nur noch kleine Mengen höchst fein zertheilter Kohle enthaltendes rhodizonsaures Kali, frei von krokonsaurem und oxalsaurem Kali.

Das im Vacuum gut getrocknete Salz ist ein kermes- bis cochenillerothes, sammetartig anzufühlendes, luftbeständiges Pulver mit rothgelber Farbe, in kaltem Wasser (etwa 150 Thln.) langsam, in heissem Wasser leichter löslich; in Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen auf 100° C. fängt es an Wasser auszugeben, und verliert bis 150° C. seine beiden Atome Krystallwasser vollständig (Will).

Die wässrige, neutral reagirende Lösung des rhodizonsauren Kalis hält sich bei Luftabschluss unverändert. Beim Abdampfen an der Luft im Wasserbade hinterlässt sie einen rothbraunen amorphen Rückstand, welcher sich in Wasser vollständig wieder zu einer neutralen Flüssigkeit löst, die alle Eigenschaften der Lösung des rhodizonsauren Kalis besitzt. Enthält aber jene Salzlösung etwas kaustisches oder kohlensaures Kali, so wird dieselbe unter allmäliger, nicht unbeträchtlicher Sauerstoffabsorption missfarbig braun, und liefert beim Verdampfen krokonsaures und oxalsaures Kali nebst einer nicht unbedeutenden Menge einer schwarzbraunen, extractartigen unkrystallisirbaren Substanz (Will).

Eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von rhodizonsaurem Kali wird durch übermangansaures Kali unter Bildung von Kohlensäure vollständig oxydirt.

Durch verdünnte Salpetersäure oder Chlorwasser wird die Lösung des rhodizonsauren Kalis vollständig entfärbt. Hierbei entsteht keine Oxalsäure, sondern die unten zu beschreibende Leukonsäure (Will).

Rhodizonsaurer Baryt, saurer: $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_{10}HO_9 + 2HO$ (im Vacuum getrocknet). Fällt beim Vermischen der frisch bereiteten Lösung des rhodizonsauren Kalis mit Chlorbaryum als schön dunkelrother Niederschlag zu Boden. Derselbe wird in Berührung mit verdünnter Salzsäure carminroth. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das Salz ein dunkelbraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl einen schönen

grüngelben Glanz annimmt. Bei 100° C. verliert das im Vacuum getrocknete Salz seine beiden Atome Krystallwasser (Will).

Rhodizonsaures Bleioxyd: $3\,PbO . C_{10}HO_9 + 2\,HO$ (im Vacuum getrocknet). Beim Vermischen der frisch bereiteten und neutral reagirenden Lösung des rhodizonsauren Kalis mit neutralem essigsaurem Bleioxyd scheidet sich das rhodizonsaure Bleioxyd als reichlicher dunkelrother flockiger Niederschlag ab. Die davon abfiltrirte farblose Flüssigkeit reagirt schwach, aber deutlich sauer. Der Niederschlag hat die nämliche Zusammensetzung, wenn das rhodizonsaure Kali zuvor mit Essigsäure angesäuert war.

Das mit Wasser gut ausgewaschene Bleisalz nimmt beim Trocknen, selbst im Vacuum, eine dunklere Färbung an und wird violettschwarz bis tief blauschwarz. Es verliert bei 100° bis 120° C. seine zwei Atome Krystallwasser; über 130° C. tritt Zersetzung ein (Will).

Durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Rhodizonsäurelösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entsteht nach Lerch ein dunkelrother Niederschlag, welcher, mit Wasser ausgewaschen, beim Trocknen im Vacuum eine blaue Farbe annimmt. Lerch fand dafür die Zusammensetzung: $C_{10}H_3Pb_5O_{16}$, d. i. basisch-rhodizonsaures Bleioxyd: $3\,PbO . C_{10}HO_9 + 2\,(PbO . HO)$.

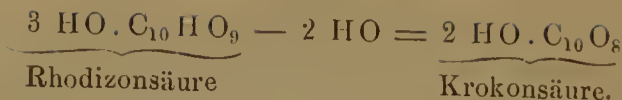
Rhodizonsaures Silberoxyd: $3\,AgO . C_{10}HO_9$, scheidet sich beim Eintropfen der etwas verdünnten neutralen Lösung des rhodizonsauren Kalis in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als dunkel purpurrother Niederschlag ab. Die darüber stehende farblose Flüssigkeit reagirt deutlich sauer. — Das Salz ist in reinem Wasser etwas löslich, woher es kommt, dass beim Filtriren die anfangs farblose Flüssigkeit hernach purpurroth gefärbt abläuft.

Es nimmt beim Trocknen im Vacuum einen metallgrünen Glanz an, und bildet grüne Häutchen, welche sich schwierig vom Filter ablösen.

Krokonsäure[1]: $2\,HO . C_{10}O_8$. Diese interessante zweibasische Säure, deren neutrale Salze, gleich denen der Mellithsäure und Oxalsäure, keinen Wasserstoff enthalten, ist ein Zersetzungsproduct der oben beschriebenen Carboxylsäuren und der rhodizonsauren Verbindungen. Sie ist mit der Carboxylsäure isomer oder vielmehr polymer, und besitzt ein halb so hohes Atomgewicht. Ihre Entstehung aus der Carboxylsäure beruht daher einfach auf Spaltung eines Atoms der letzteren in zwei Atome Krokonsäure. Von der dreibasischen Rhodizonsäure unterscheidet sie sich durch den Mindergehalt der Elemente von 2 At. Wasser, welche jene leicht verliert, wenn ihre freies Alkali enthaltende Salzlösungen der Einwirkung der Luft ausgesetzt sind:

---

[1] L. Gmelin, Annalen der Physik Bd. 4, S. 37 und Handbuch der Chemie 4. Auflage Bd. 5, S 478. — Liebig, Annalen der Chemie Bd. 11, S. 182 und Bd. 24, S. 14. — Heller, daselbst Bd. 24, S. 2. — Will, daselbst Bd. 118, S. 177. — Lerch, a. a. O.



$$\underbrace{3\ HO.C_{10}HO_9}_{\text{Rhodizonsäure}} - 2\ HO = \underbrace{2\ HO.C_{10}O_8}_{\text{Krokonsäure.}}$$

Mehrere Krystallwasser enthaltende neutrale Salze der Krokonsäure sind daher mit den einfach sauren Salzen der Rhodizonsäure isomer.

Zur Darstellung der freien Krokonsäure dient am besten das krokonsaure Kali. — Das Bleisalz wird durch Schwefelsäure nur unvollkommen zersetzt, und bei Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff entsteht die unten beschriebene Hydrothiokrokonsäure. — Man digerirt das fein gepulverte Kalisalz mehrere Stunden unter öfterem Schütteln mit absolutem Alkohol und einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge Schwefelsäure, so dass die Trübung, welche eine abfiltrirte Probe mit verdünntem Chlorbaryum erzeugt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure völlig wieder verschwindet. Beim Verdunsten der klar filtrirten Lösung scheidet sich die Krokonsäure in blass schwefelgelben, von der braunrothen Mutterlauge eingehüllten, blättrigen oder körnigen Krystallen ab, von der Zusammensetzung: $2\,HO.C_{10}O_8 + 6\,HO$. Dieselben verlieren schon im Vacuum über Schwefelsäure, noch leichter bei 100° C. ihre 6 At. Krystallwasser, werden dabei trübe und zerfallen zu einem hellgelben Pulver. — Beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässrigen Lösung krystallisirt sie ohne Wasser in durchsichtigen pomeranzengelben Säulen und Körnern, welche sich bei 100° C. nicht verändern.

Die Krokonsäure ist geruchlos, von stark saurem und herbem Geschmack, reagirt sauer, ist in Wasser leicht mit citronengelber Farbe, ebenfalls in Alkohol löslich. Sie fängt schon bei 120° C. an, sich zu zersetzen, unter Bildung eines geringen weissen krystallinischen Sublimats. Bei 200° C. erfolgt Schwärzung und Ausgabe eines gelben Sublimats. — Die Verwandlungen, welche sie durch oxydirende und durch reducirende Substanzen erfährt, finden sich unten beim Kalisalze besprochen.

Die krokonsauren Salze sind sämmtlich gefärbt, meist citronen- oder pomeranzengelb. Sie sind luftbeständig, und halten sich auch in wässriger Lösung unverändert.

Krokonsaures Kali: $2\,KO.C_{10}O_8 + 4\,HO$ (lufttrocken). Man gewinnt dieses Salz durch Eindampfen der rohen, freies Alkali enthaltenden wässrigen Lösung des rhodizonsauren Kalis im Wasserbade. Man kann dazu unmittelbar das rohe Kohlenoxyd-Kalium benutzen, indem man dasselbe vorsichtig in kleinen Portionen in heisses Wasser einträgt, und die filtrirte Lösung im Wasserbade so weit eindampft, bis sie beim Erkalten gelbe Nadeln von krokonsaurem Kali absetzt. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim weiteren Eindampfen noch mehr davon ab. Dieselbe wird zuletzt dick und dunkelbraun, sie enthält dann oxalsaures und kohlensaures Kali nebst anderen Substanzen. Die erhaltenen Krystalle werden durch Auspressen zwischen Fliesspapier und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Die 4 At. Wasser enthaltenden Krystalle sind stark glänzende, durch-

scheinende, pomeranzengelbe, sechs- und achtseitige Nadeln von schwach salpeterartigem Geschmack. Sie verlieren leicht, schon unter 100° C. ihr Wasser, und werden dabei citronengelb und undurchsichtig. Bei stärkerem Erhitzen färben sie sich unter Beibehaltung der Form wieder pomeranzengelb und verglimmen plötzlich durch die ganze Masse unter Verkohlung und Ausgabe von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Das krokonsaure Kali wird von kaltem Wasser mit blassgelber Farbe in nicht grosser Menge, von heissem Wasser aber so reichlich gelöst, dass die heiss gesättigte Lösung beim Erkalten gesteht. In wässrigem Alkohol ist das Salz wenig, in absolutem gar nicht löslich.

Reducirend wirkende Substanzen, wie Jodwasserstoff, verwandeln das krokonsaure Kali beim Erhitzen unter Ausscheidung von Jod in hydrokrokonsaures Salz. Aehnlich wirkt Schwefelwasserstoff, welcher daraus Hydrothiokrokonsäure erzeugt.

Chlor und Salpetersäure entfärben das krokonsaure Kali und erzeugen daraus, letztere unter Entwickelung von Stickoxydgas, Leukonsäure. Die Krokonsäure nimmt dabei ausser Sauerstoff noch die Elemente von Wasser auf, und verhält sich also zur Leukonsäure (Oxykrokonsäure), wie die Hydroxylsäure zur Oxycarboxylsäure.

Beim Erhitzen der wässrigen, freies Alkali enthaltenden Lösung des krokonsauren Kalis an der Luft erfolgt partielle Oxydation und Bildung von oxalsaurem Salz.

Saures krokonsaures Kali oder vielmehr ein Doppelsalz von saurem mit neutralem krokonsaurem Kali: $2\,KO\,.\,C_{10}O_8 + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{10}\,O_8 + 4\,HO$, entsteht nach Gmelin, wenn man zu der blassgelben Lösung von 26 Thln. des neutralen Salzes in möglichst wenig kochendem Wasser 10 Thle. Schwefelsäure hinzufügt. Sie wird braungelb und setzt sogleich oder während des Erkaltens das saure Doppelsalz in Krystallen ab, welche die Flüssigkeit fast zum Erstarren bringen.

Durch Abwaschen mit kaltem Wasser und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser von doppelt schwefelsaurem Kali befreit, bildet es hyacinthroth gefärbte, Lackmus schwach röthende Nadeln, welche bei 100° C. ihre Farbe nicht verändern, bei stärkerem Erhitzen, ohne zu glimmen, verkohlen mit Hinterlassung von kohlehaltigem kohlensaurem Kali.

Krokonsaures Natron krystallisirt in hell pomeranzengelben rhombischen Säulen, welche in der Wärme Krystallwasser verlieren.

Krokonsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{10}\,O_8 + 3\,HO$ (bei 100° C.), scheidet sich beim Vermischen einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung von krokonsaurem Kali mit Chlorbaryum als citronengelber pulvriger Niederschlag ab. Es ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Salzsäure und selbst in heisser concentrirter Salzsäure schwer löslich. Es hält sein Wasser noch bei 200° C. zurück; bei schwacher Glühhitze verglimmt es und wird schwarz (Will).

Krokonsaurer Kalk: $2\,CaO \cdot C_{10}O_8 + 6\,HO$ (bei 100° C.). Eine Auflösung von krokonsaurem Kali giebt mit Chlorcalcium einen gelben pulvrigen Niederschlag von krokonsaurem Kalk. Das Salz wird von Wasser und verdünnter Essigsäure wenig, leichter von Mineralsäuren aufgelöst. Es giebt sein Krystallwasser vollständig erst bei 160° C. aus (Will).

Krokonsaures Bleioxyd: $2\,PbO \cdot C_{10}O_8 + 4\,HO$ (bei 100° C.), fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd als reichlicher flockiger citronengelber Niederschlag zu Boden. Das bei 100° C. getrocknete Salz färbt sich bei stärkerem Erhitzen dunkel gelbbraun, nach dem Erkalten aber wieder gelb. Es verliert sein Wasser vollständig erst bei 180° C. (Will).

Krokonsaures Kupferoxyd [1]: $2\,CuO \cdot C_{10}O_8 + 6\,HO$, krystallisirt aus einer Mischung der wässrigen Lösungen von krokonsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit in rhombischen Tafeln aus. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier abgepresst. Ihre Grundform ist eine gerade rhombische Säule mit Winkeln von 72° und 108°. Die Flächen erscheinen im reflectirten Lichte dunkelblau, und haben lebhaften, hell metallischen Glanz. Beim durchfallenden Lichte erscheinen die Krystalle bräunlich pomeranzengelb. Eine Anhäufung kleiner Krystalle, welche ein Gemisch von reflectirtem und durchfallendem Licht ins Auge gelangen lässt, stellt sich als dunkel violetrothes Pulver dar. Das gepulverte Salz ist intensiv citronengelb gefärbt.

Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter mit citronengelber Farbe in heissem Wasser. Es verliert bei 100° C. langsam 4 At. Wasser, die beiden letzten Atome erst bei 162° C.

Krokonsaures Silberoxyd: $2\,AgO \cdot C_{10}O_8$, scheidet sich durch Fällung von krokonsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als hell orangerother Niederschlag aus; ist nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wasserfrei, und hält sich dann bei 120° C. unverändert. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Funkensprühen mit Hinterlassung von reinem Silber (Will).

Hydrokrokonsäure: $2\,HO \cdot C_{10}H_2O_8$. Sie unterscheidet sich von der Krokonsäure wie die Dihydrocarboxylsäure von der Carboxylsäure, nämlich durch den Mehrgehalt von Wasserstoff. Man gewinnt ihr Kalisalz durch Behandlung von krokonsaurem Kali mit wässriger Jodwasserstoffsäure in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bei 100° C. Nach einigen Stunden hat sich der Röhreninhalt von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt. Diese dunkle Flüssigkeit wird in alkoholische Kalilösung gegossen, der entstehende schmutzig rothe Niederschlag mit Weingeist gehörig ausgewaschen, dann in der geringsten Menge heissen Wassers

[1] Gmelin, Annalen der Chemie Bd. 37, S. 58.

gelöst und die blutroth gefärbte neutrale Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation abgedunstet. Was zuerst auskrystallisirt, ist reines hydrokrokonsaures Kali. Die späteren Krystallisationen enthalten etwas krokonsaures Kali beigemengt (Lerch).

Aus diesem Kalisalz erhält man durch Zersetzung mit einer Säure, und Ausziehen mit Aetherweingeist die Hydrokrokonsäure in gelb gefärbter Lösung. Sie hinterbleibt beim Verdunsten auf einem Uhrglase als gelbbraune, mit Krystallen durchsetzte, klebrige Masse. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren stark sauer.

Die Salze der Hydrokrokonsäure sind sämmtlich mehr oder weniger roth gefärbt. Die der Alkalien sind in Wasser löslich. Bei Gegenwart von freiem Alkali oder freier Säure gehen sie an der Luft bald in krokonsaure Salze über.

Hydrokrokonsaures Kali: $2\,KO . C_{10}H_2O_8$ (bei 100° C.). Seine Darstellung aus krokonsaurem Kali ist schon zuvor angegeben. Es krystallisirt in kermesrothen Nadeln, welche das Licht blau und violett reflectiren; ist in kaltem und warmem Wasser mit rothgelber, in concentrirtem Zustande mit blutrother Farbe leicht löslich, reagirt neutral. — Die wässrige Lösung erfährt beim Stehen an der Luft bald Zersetzung; ihre Farbe wird heller und nach einiger Zeit krystallisirt krokonsaures Kali heraus. Bei vollkommener Zersetzung hat die Mutterlauge schwach alkalische Reaction und ist schwach bräunlich gefärbt; sie enthält dann zugleich auch etwas oxalsaures Kali. — Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit lässt sich das hydrokrokonsaure Kali ohne grossen Verlust nicht umkrystallisiren. Noch rascher erfolgt diese Zersetzung bei Anwesenheit von freiem Alkali. Wird die Lösung unter Zusatz von etwas Kalilauge erwärmt, so verliert sie schnell ihre rothe Farbe, wird gelb und es scheiden sich Krystalle von krokonsaurem Kali ab.

Hydrokrokonsaurer Baryt: $2\,BaO . C_{10}H_2O_8$ (bei 100° C.), wird durch Fällung der mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum erhalten. Es ist ein schön päonienrother Niederschlag, welcher aus mikroskopischen Kryställchen besteht, in Wasser und Essigsäure fast unlöslich, in Salzsäure leicht löslich. Die salzsaure Lösung verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur, auch nach langem Stehen an der Luft wenig, beim Erhitzen wird sie schnell zersetzt; sie wird trübe und setzt nach kurzer Zeit Krystalle von krokonsaurem Baryt ab. — Das bei 100° C. getrocknete Salz ist ein schwarzrothes Pulver.

Hydrokrokonsaures Bleioxyd: $2\,PbO . C_{10}H_2O_8$ (bei 100° C.), scheidet sich beim Vermischen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd als rother Niederschlag ab.

Hydrothiokrokonsäure: $2\,HO . C_{10}H_2S_2O_6$. Diese ebenfalls von Lerch entdeckte, schwefelhaltige Säure entsteht durch anhaltendes Einlei-

ten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung der Krokonsäure oder der mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Kalisalzes, oder in Wasser, welches das Bleisalz suspendirt enthält. Selbst nach tagelangem Einleiten ist von dem Bleisalz immer nur ein Theil zersetzt. Die von suspendirtem Schwefel milchig trübe Flüssigkeit wird nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs filtrirt, und das saure rothgelbe Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich aufs Neue Schwefel abscheidet. Die klar filtrirte wässrige Lösung des Rückstandes setzt nach abermaligem Abdampfen beim Stehen wenige kleine, gelb gefärbte Krystalle ab, und die Flüssigkeit trocknet endlich zu einer rothgelben gummiartigen Masse ein. Dies ist die Hydrothiokrokonsäure.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen sind rothgelb und reagiren stark sauer. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche, in granatrothen Nadeln krystallisirende Salze, deren wässrige Lösungen dunkel gelbroth, und im concentrirten Zustande, ähnlich den hydrokrokonsauren Alkalien, fast blutroth erscheinen. Die Verbindungen mit den anderen Metallen sind ebenfalls roth, und theils schwer löslich, theils unlöslich. Sie besitzen äusserlich viel Aehnlichkeit mit den Salzen der Hydrokrokonsäure, und sind eben so leicht wie diese zersetzbar. — Das Silbersalz ist wegen schneller Bildung von Schwefelsilber nicht darstellbar. Bei der Behandlung mit kaustischen Alkalien wird den Salzen der Schwefel leicht entzogen, wobei sie sich zugleich in krokonsaure Salze umsetzen.

Hydrothiokrokonsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{10}H_2S_2O_6$. Nur dieses saure Salz ist bekannt. Es fällt beim Vermischen der wässrigen Säurelösung mit Chlorbaryum als hell orangegelber krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser einiger Maassen, leicht in Salzsäure löslich.

Wird die von dem Niederschlag abgegossene Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht ein schmutzig dunkelrother Niederschlag, welcher in Wasser ebenfalls etwas löslich ist, und dessen kochend heisse wässrige Lösung beim Abdampfen dunkel braunroth gefärbte, warzenförmige Krystalle absetzt. Dies ist jedoch keine reine Verbindung.

Hydrothiokrokonsaures Bleioxyd: $2\,PbO . C_{16}H_2S_2O_6$. Die wässrige Lösung der Hydrothiokrokonsäure erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen unlöslichen dunkelrothen Niederschlag, welcher bei 100° C. getrocknet, ein schwarzrothes Pulver giebt und obige Zusammensetzung zeigt.

Lerch vermuthet, dass neben der Hydrothiokrokonsäure bei ihrer Bildung noch eine zweite stärker geschwefelte Verbindung entstehe von der Zusammensetzung: $2\,HS . C_{10}H_2S_2O_6$; doch ist es ihm nicht gelungen, dieselbe zu isoliren, noch Salze derselben darzustellen.

Leukonsäure [1]) (Oxykrokonsäure, Lerch): $3\,HO . C_{10} H_5 O_{15}$. Diese dreibasische Säure entsteht aus der Krokonsäure (auch aus der Rhodizonsäure) durch Oxydationsmittel, ähnlich wie die Oxycarboxylsäure aus der Carboxylsäure. Auch hier werden zugleich mit Sauerstoff die Elemente von Wasser aufgenommen, und es ist fraglich, ob die betreffenden Salze das Wasser nicht als solches enthalten. Die Leukonsäure ist im reinen Zustande nicht dargestellt.

Die gelbe Lösung des krokonsauren Kalis wird durch Chlor und durch Salpetersäure sogleich entfärbt. In der erwärmten Lösung des Salzes bewirkt jeder Tropfen Salpetersäure eine Entwickelung von Stickoxydgas. Beim gelinden Verdampfen der entfärbten Flüssigkeit bleibt ein stark sauer reagirender Syrup, in welchem sich bei längerem Stehen Krystalle von salpetersaurem Kali, resp. Chlorkalium abscheiden.

Der mit Salpetersäure erhaltene Syrup bleibt auch beim längeren Stehen an der Luft farblos, der mit Chlor dargestellte nimmt in der Regel eine gelbe bis bräunlich gelbe Farbe an. Beide verhalten sich gegen Reagentien gleich, und liefern bei Behandlung mit Reductionmitteln wieder Krokonsäure.

Diese syrupartige Säure ist in Aether und Alkohol unlöslich, leicht löslich in Wasser. Sie verträgt Erhitzen bis 100° C., bei stärkerem Erhitzen wird sie gelb, dann braun, verbrennt und hinterlässt nur Spuren eines alkalisch reagirenden Rückstandes.

Sie verbindet sich mit Basen, und giebt weisse oder blassgelbe Niederschläge von viel hellerer Farbe, als die krokonsauren Verbindungen. Sie sind sehr unbeständig und werden leicht schon durch gelindes Erhitzen zersetzt. Besonders rasch erfolgt diese Zersetzung bei Gegenwart von Aetzkali. Ihre blassgelbe Farbe verändert sich hierbei in das feurige Gelb der krokonsauren Verbindungen.

Leukonsaures Kali: $\left.\begin{matrix} KO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . C_{10} H_5 O_{15}$. Nur dies zweifach saure Salz hat dargestellt werden können. Neutralisirt man eine verdünnte Lösung der Leukonsäure mit Kali (oder mit Natron oder Ammoniak), so färbt sich dieselbe beim Sättigungspunkt vorübergehend purpurroth, dann bläulichroth bis gelblich. In concentrirter Lösung bewirkt Kalilauge einen reichlichen gelblich weissen amorphen Niederchlag, und bei genügender Concentration erstarrt die Masse breiartig. Für das auf diese Weise durch kohlensaures Kali ausgefällte Salz hat Will obige Zusammensetzung gefunden.

Leukonsaurer Baryt: $3\,BaO . C_{10} H_5 O_{10}$, fällt beim Vermischen der Leukonsäurelösung mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction als flockiger, gelblich weisser Niederschlag zu Boden. Derselbe besitzt nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure obige Zusammensetzung.

[1]) Will a. a. O. — Lerch a. a. O.

Leukonsaures Bleioxyd: $3\,PbO . C_{10}H_5O_{15}$. Uebersättigt man verdünnte Leukonsäurelösung schwach mit kohlensaurem Kali und dann mit Essigsäure, so fällt auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd das Bleisalz als blassgelber flockiger Niederschlag nieder. Beim Trocknen über Schwefelsäure nimmt er eine dunklere Farbe an.

Leukonsaures Silberoxyd: $3\,AgO . C_{10}H_5O_{15}$, ist ein hellgelber, nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 100° C. ziemlich gelber Niederschlag, entsteht durch Fällung der mit reinem kohlensaurem Kali neutralisirten Leukonsäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Mellithsäure.

Syn. Honigsteinsäure. Sie bildet in Verbindung mit Thonerde den Honigstein, ein in den Braunkohlen, besonders Thüringens, vorkommendes Mineral, und wurde darin 1799 von Klaproth entdeckt. Später ist sie besonders von Wöhler [1]), ausserdem von Erdmann und Marchand [2]) und von Schwarz [3]) untersucht.

Zusammensetzung: $2\,HO . C_8O_6$. Die Mellithsäure ist, wie diese Formel zeigt, eine der sehr wenigen organischen Säuren, welche keinen Wasserstoff enthalten. Sie reiht sich der Oxalsäure an, und enthält auf dieselbe Sauerstoffmenge die doppelte Anzahl von Kohlenstoffatomen. Wir haben diese als Dioxyd des Doppelradicals $\left[\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right]$ betrachtet. In gleicher Weise lässt sich die Mellithsäure als Dioxyd eines ähnlichen Doppelradicals mit noch einmal so grossem Kohlenstoffgehalt auffassen, nämlich Mellithsäure $= 2\,HO . \left[\begin{matrix} C_4 O_2 \\ C_4 O_2 \end{matrix}\right] O_2$.

Die Mellithsäure scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung als seideglänzende, aus sehr feinen, in einander verwebten Krystallnadeln bestehende Masse ab. Sie ist, wie in Wasser, auch in Alkohol leicht löslich, schmeckt und reagirt stark sauer, ist luftbeständig und verliert selbst bei 200 C. nicht an Gewicht. Sie ist schmelzbar, lässt sich zum Theil als Pyromellithsäure sublimiren und verbrennt bei starkem Erhitzen an der Luft mit heller russender Flamme und Ausstossung eines gewürzhaften Geruchs. Sie ist ausserordentlich beständig, und wird von starker Salpetersäure selbst beim Kochen nicht zersetzt.

Die Darstellung der Mellithsäure aus dem Honigstein geschieht durch Kochen des feingepulverten Minerals mit kohlensaurem Ammoniak. Selbst ganze Krystalle lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Hinterlassung von Thonerde [4]) unter Kohlensäureentbindung in wässrigem kohlensaurem Ammoniak auf.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 37, S. 263. — [2]) Journal für prakt. Chemie Bd. 43, S. 129 und Bd. 52, S. 432. — [3]) Annalen der Chemie Bd. 66, S. 46. — [4]) Die Thonerde enthält nach dem Auswaschen und Trocknen stets noch kohlensaures Ammoniak und ausserdem kleine Mengen von Mellithsäure. Löst man sie in Salpeter-

Man kocht, bis das überschüssige kohlensaure Ammoniak ausgetrieben ist, und versetzt das Ganze, um die von gebildetem saurem Ammoniaksalz gelöste Thonerde zu fällen, mit Aetzammoniak, filtrirt, und dampft zur Krystallisation ein. Das durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Ammoniak rein gewonnene neutrale Ammoniaksalz, welches in Wasser viel weniger löslich ist, als die saure Verbindung, wird in wässriger Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, darauf der gut ausgewaschene Niederschlag von mellithsaurem Bleioxyd in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit abgedampft (Wöhler). — Die auskrystallisirende Säure enthält noch Ammoniaksalz, da dem Bleiniederschlag stets essigsaures Ammoniak beigemengt ist. Um sie davon zu befreien, hat man nach Erdmann und Marchand jene Säurelösung nochmals mit essigsaurem Bleioxyd zu fällen, den Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, und dieselbe Operation mit dem Filtrat noch einmal zu wiederholen. Die saure Lösung giebt dann beim Eindampfen reine Mellithsäure.

Man kann auch das Ammoniaksalz durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser zerlegen, den Baryt durch Digeriren mit etwas überschüssiger Schwefelsäure ausfällen, und die nach Verdampfen des Filtrats erhaltene Mellithsäure durch Umkrystallisiren von der anhaftenden Schwefelsäure trennen.

Nach Schwarz bereitet man die reine Mellithsäure zweckmässig aus dem Silbersalz. Um dieses rein zu bekommen, muss die Auflösung des mellithsauren Ammoniaks tropfenweise in überschüssige, siedend heisse Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht werden. Das gut ausgewaschene mellithsaure Silberoxyd wird dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das saure Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist die Mellithsäure chemisch rein.

Ueber die Verwandlungen der Mellithsäure ist nichts weiter bekannt, als dass sie bei langsamer Destillation in Pyromellithsäure (s. d.) Wasser, Kohlensäure und Kohle zerfällt, und dass sie beim Destilliren mit concentrirter Schwefelsäure eine gleiche Zersetzung erfährt (Erdmann).

Mellithsaure Salze. Die Mellithsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet mit den meisten Basen unlösliche oder schwer lösliche Salze. Nur die mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich. Die durch Fällung mittelst eines mellithsauren Alkalis erhaltenen Salze sind meist alkalihaltig.

Mellithsaures Kali: $2\,KO \,.\, C_8\,O_6 + 6\,HO$, wird leicht durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten. Die Krystalle verwittern an der Luft, und verlieren bei 170°C. das Krystallwasser vollständig.

Saures mellithsaures Kali: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8\,O_6 + 4\,HO$, krystallisirt

säure auf, und lässt die gesättigte, durch gelindes Abdampfen concentrirte Lösung einige Tage stehen, so setzt sich daraus mellithsaure Thonerde in scharfen glänzenden Krystallen, ganz von der Form des Honigsteins, ab (Wöhler).

beim Erkalten der heissen Lösung in grossen, durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen; dieselben werden bei gelinder Wärme unter Wasserverlust milchweiss, und verlieren bei 180° C. alles Wasser. Dieses saure Salz ist in Wasser leichter löslich, als die neutrale Verbindung. — Ein Doppelsalz von saurem mellithsaurem Kali mit salpetersaurem Kali: $4\left(\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 O_6\Big) + KO . NO_5 + 6 HO$, entsteht, wenn man die gesättigte wässrige Lösung des neutralen oder sauren Kalisalzes so lange mit Salpetersäure versetzt, bis ein körniger Niederschlag sich abzuscheiden anfängt. Wird alsdann das Gemisch bis zur klaren Lösung erwärmt, so krystallisirt beim langsamen Erkalten das Doppelsalz in unregelmässigen sechsseitigen Säulen aus. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, verliert sein Krystallwasser bei 150° C. Stärker erhitzt, bläht es sich stark auf und verglimmt mit Hinterlassung einer kohligen Masse.

Mellithsaures Natron: $2 NaO . C_8 O_6 + 8 HO$, krystallisirt aus der warmen concentrirten Lösung in dünnen Nadeln, welche bei 100° C. 6 Atome, bei 180° C. alles Krystallwasser verlieren. — Lässt man die gesättigte wässrige Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man das Salz mit 12 At. Krystallwasser in grossen, stark gestreiften, unregelmässigen Krystallen mit schwachem Perlmutterglanz, welche bei 160° C. alles Wasser ausgeben.

Mellithsaures Ammoniak: $2 H_4 NO . C_8 O_6 + 6 HO$. Seine Darstellung aus dem Honigstein ist schon oben beschrieben. Es krystallisirt in zweierlei Formen, vielleicht mit verschiedenem Wassergehalt. Die grossen glänzenden klaren Krystalle verwittern an der Luft, bei dem einen Salze sofort, wenn die Krystalle aus der Mutterlauge herausgenommen werden, bei dem anderen erst nach längerer Zeit. Beide reagiren schwach sauer. Ihre Lösung verliert beim Verdampfen Ammoniak, und enthält dann saures Salz.

Bei 100° C. verlieren die Krystalle den grössten Theil ihres Wassers nebst etwas Ammoniak. Erhält man das Salz dann längere Zeit auf 150° C., so verwandelt es sich unter Entwickelung von viel Ammoniak und Wasser in ein blassgelbes Pulver, ein Gemenge von Paramid und saurem euchronsaurem Ammoniak. — Beim Erhitzen über 160° C. geht die Zersetzung weiter, und es mengt sich dem Paramid eine bitter schmeckende Substanz bei. Zuletzt in höherer Temperatur erfolgt totale Zerstörung, dabei sublimirt ein tief grüner Körper nebst einer weissen wollig krystallinischen Substanz; der Rückstand ist verkohlt (Wöhler).

Uebersaures mellithsaures Ammoniak: $2\left(\begin{matrix}H_4 NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8 O_6\Big) + 2 HO . C_8 O_6 + 8 HO$, krystallisirt in grossen rhombischen Säulen, wenn man das durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem mellithsaurem Ammoniak erhaltene mellithsaure Kupferoxyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat zur Krystallisation verdampft.

Mellithsaurer Baryt: $2 BaO . C_8 O_6 + 2 HO$. Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von mellithsaurem Ammoniak und Chlorbaryum als gallertartiger Niederschlag ab, welcher zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnten Lösungen schlägt es sich in feinen Nadeln nieder. Es enthält immer etwas Ammoniaksalz beigemengt. Nach dem Trocknen erscheint es als fast silberglänzende, blättrige Masse. Sein Krystallwasser geht erst bei etwa 330° C. fort. — Das Strontiansalz fällt beim Vermischen von Mellithsäurelösung und Strontianwasser mit weisser Farbe nieder. — Das Kalksalz setzt sich aus der Mischung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium in grossen weissen Flocken ab, welche nachher zu einer leichten, aus seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse austrocknen.

Mellithsaure Magnesia: $2 MgO . C_8 O_6 + 12 HO$. Wird heisse wässrige Mellithsäure mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt, so scheidet sich das gebildete Salz als klare Oeltropfen ab, welche beim Erkalten trübe werden und an der Luft krystallinisch erstarren. Es ist in Wasser wenig löslich, verliert bei 150° C. 8 At., bei 180° C. alles Krystallwasser. — Die wässrige Lösung dieses Salzes wird durch Zusatz von Alkohol milchig trübe, und nach mehreren Stunden setzen sich daraus kleine vierseitige Prismen ab, welche sich von dem beschriebenen Salze durch den Mehrgehalt von 2 At. Krystallwasser unterscheiden (Karmrodt[1]).

Mellithsaure Thonerde: $2 Al_2 O_3 . 3 C_8 O_6 + 36 HO$. Aus diesem Salz besteht das Mineral, der Honigstein, welches seinen Namen der honiggelben Farbe der Krystalle verdankt. Die Krystalle des natürlichen Honigsteins sind durchsichtig, aber selten vollkommen ausgebildet. Man erhält dieses Salz auch, wenn man Thonerde in Salpetersäure löst, Mellithsäure hinzufügt und die Lösung eindampft. — Alaunlösung, mit mellithsaurem Ammoniak versetzt, giebt einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher mehr Wasser und weniger Thonerde enthält als der Honigstein.

Mellithsaures Eisenoxydul, basisches: $2 FeO . C_8 O_6 + 2 FeO + 3 HO$. Mellithsaures Ammoniak erzeugt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen grünlich weissen Niederschlag, welcher beim Erwärmen wieder verschwindet. Beim Kochen fällt das basische Salz mit citronengelber Farbe nieder. Es wird beim Trocknen hell olivengrün und besteht aus mikroskopischen Octaëder-Würfeln. Es ist in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslich; verliert bei 190° C. alles Wasser (Karmrodt).

Mellithsaures Manganoxydul: $2 MnO . C_8 O_6 + 12 HO$. Wird die durch Sättigen von wässriger Mellithsäure mit kohlensaurem Manganoxydul erhaltene Lösung erwärmt, so scheidet sich das in heissem Wasser weniger lösliche Salz als weisses Pulver aus, welches aus mikro-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 81, S. 169.

skopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln besteht. Es bedarf 800 Thle. heisses Wasser zur Lösung (Karmrodt).

Mellithsaures Zinkoxyd: $2\,ZnO\,.\,C_8O_6 + 10\,HO$, scheidet sich beim Neutralisiren von wässriger Mellithsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd als Krystallpulver ab. Kaltes Wasser löst ziemlich viel davon auf. Beim Erhitzen dieser Lösung auf 55 bis 60° C. setzt sich ein grosser Theil davon krystallinisch wieder ab. Die Krystalle sind vierseitige rectanguläre Prismen.

Verdünnte Säuren lösen es leicht. Es verliert sein Wasser erst bei 205° C. — Aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung schlägt Alkohol ein anderes Salz mit nur 6 At. Wasser in käsigen Flocken nieder, welche sich unter dem Mikroskop als ein Gewirr feiner Nadeln darstellen. Es ist viel leichter löslich als das erstere, und verliert schon bei 160° C. sein Krystallwasser.

Mellithsaures Nickeloxydul: $2\,NiO\,.\,C_8O_6 + 16\,HO$. Beim Sättigen von warmer wässriger Mellithsäure mit kohlensaurem Nickeloxydul scheidet sich eine grasgrüne halbflüssige Masse ab, welche beim Erkalten trübe und fester wird. Durch Kneten mit den Fingern unter Wasser ausgewaschen, wird es nachher an der Luft hart und glasig, und bekommt das Ansehen des Chrysoprases. Es ist in Wasser schwer löslich, in verdünnten Säuren leicht löslich, verliert bei 100° C. 8 At., bei 180° C. 6 weitere At. Wasser, die beiden letzten erst bei 300° C.

Wenn man die Flüssigkeit, woraus jenes Salz sich abgeschieden hat, abdampft, so krystallisirt ein anderes Salz mit 6 At. Wasser in zarten rhombischen Prismen. Dasselbe ist in Wasser viel löslicher als das andere (Karmrodt).

Mellithsaures Kobaltoxydul: $2\,CoO\,.\,C_8O_6 + 12\,HO$; wird wie das erstere Nickelsalz dargestellt; es fällt als braune schmierige Masse nieder, welche beim ruhigen Erkalten zu einem Stück erstarrt, beim Bewegen mit einem Glasstab während des Erkaltens als körnig krystallinisches Pulver sich absetzt. Es ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, und fällt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung als blassröthliches Pulver nieder, welches aus mikroskopischen, kurzen, rhombischen Prismen besteht.

Mellithsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_8O_6 + 2\,HO$ (bei 100° C.), setzt sich beim Vermischen von Mellithsäure mit essigsaurem Bleioxyd als weisser, voluminöser Niederschlag ab, welcher beim Auswaschen zu einem körnigen, schweren Pulver zusammenschrumpft. Man kann es auch mittelst des Ammoniaksalzes darstellen, muss dann aber, um den Niederschlag nicht ammoniakhaltig zu bekommen, das mellithsaure Ammoniak tropfenweise in überschüssige essigsaure Bleilösung fallen lassen. Es giebt bei 180° C. sein Krystallwasser aus.

Mellithsaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_8O_6 + 8\,HO$, setzt sich aus einer kochenden Lösung von essigsaurem Kupferoxyd beim Ver-

mischen mit Mellithsäure als flockiger Niederschlag ab, welcher beim Auswaschen krystallinisch wird.

Das saure Kupfersalz ist noch nicht bekannt, aber eine Doppelverbindung desselben mit dem neutralen Salz: $2\,CuO\,.\,C_8\,O_6 + \left.\begin{matrix}CuO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8\,O_6 + 16\,HO$, ist dargestellt. Man erhält dieselbe beim Vermischen von essigsaurem Kupferoxyd mit kalter concentrirter Mellithsäurelösung als dicke hellblaue Gallerte. Dieselbe erfüllt sich nach einiger Zeit mit Krystallpunkten, welche sich allmälig zu kleinen dunkelblauen, durchsichtigen Krystallen vergrössern (Erdmann und Marchand).

Mellithsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $2\,Cu\,O\,.\,C_8\,O_6 + \left.\begin{matrix}Cu\,O\\H_4\,NO\end{matrix}\right\}.\,C_8\,O_6 + 16\,HO$, fällt beim Vermischen von mellithsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd krystallinisch nieder. Die himmelblauen mikroskopischen Krystalle verlieren bei 120°C. den grössten Theil ihres Wassers nebst etwas Ammoniak, und färben sich grünblau.

Mellithsaures Quecksilberoxydul: $2\,Hg_2\,O\,.\,C_8\,O_6 + 4\,HO$ (bei 100° C.), setzt sich als feinkörniger, weisser Niederschlag ab, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit Mellithsäure oder einem mellithsauren Alkali vermischt. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Salpetersäure löslich; verliert sein Krystallwasser bei 190°C.

Mellithsaures Quecksilberoxyd: $2\,Hg\,O\,.\,C_8\,O_6 + 4\,HO$ (bei 100° C.) Mellithsäure verbindet sich mit Quecksilberoxyd, wenn man beide mit wenig Wasser zusammenreibt und etwas erwärmt, zu einer weissen körnigen Masse. Man erhält das Salz auch durch Vermischen von Mellithsäure oder mellithsauren Alkalien mit salpetersaurem Quecksilberoxyd als weissen voluminösen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen harte schwere Stücke bildet. Es verliert sein Wasser erst bei 200° C.

Mellithsaures Silberoxyd: $2\,Ag\,O\,.\,C_8\,O_6$. Man erhält dieses Salz ammoniakfrei, wenn man mellithsaures Ammoniak tropfenweise in überschüssiges, siedend heisses, salpetersaures Silberoxyd fallen lässt. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches bei 200° C. seine Farbe nicht verändert. Das unreine ammoniakhaltige Salz färbt sich beim Erhitzen violett.

Aethermellithsäure: $\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\,O\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8\,O_6$. Diese Säure ist im freien Zustande noch nicht dargestellt, und von ihren Salzen ist auch nur das Barytsalz: $\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\,O\\Ba\,O\end{matrix}\right\}.C_8\,O_6$, bekannt. Man gewinnt die Verbindung durch anhaltendes Kochen von etwas schwefelsäurehaltiger Mellithsäure mit absolutem Alkohol in einem Apparat, welcher stetes Zurückfliessen des verdampfenden, wieder condensirten Alkohols ermöglicht. Das saure Product wird mit Wasser vermischt, und möglichst genau mit Barytwasser neutralisirt, wobei schwefelsaurer und mellithsaurer Baryt niederfallen. Nachdem der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt ist, wird

das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Der äthermellithsaure Baryt bleibt als amorphe gummiartige, in Wasser lösliche Masse zurück. Das Salz ist äusserst schwer verbrennlich. Metallsalze werden nicht dadurch gefällt.

Der neutrale Mellithsäureäther ist noch nicht bekannt.

Pyromellithsäure: $2HO \cdot C_{10}O_6$, hat Erdmann[1]) das Product genannt, welches beim Erhitzen der Mellithsäure sublimirt.

Wenn man trockne Mellithsäure in einer Retorte sehr langsam destillirt, so sammelt sich im Halse derselben ein Sublimat, welches später schmilzt und in ölartigen Tropfen herabfliesst, alsbald wieder zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrend. Gleichzeitig geht Wasser über, und es entweichen gasförmige Producte, welche hauptsächlich aus Kohlensäure bestehen. In der Retorte bleibt desto mehr Kohle zurück, je rascher erhitzt wurde.

Die Pyromellithsäure ist, wie es scheint, das Product einer tief eingreifenden Zersetzung, und es ist daher ihre Entstehung nicht durch eine einfache Gleichung zu interpretiren. Dieselbe bildet sich auch bei der Destillation von Mellithsäure oder mellithsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure. Bei allmälig gesteigerter Temperatur entweichen Kohlensäure, Kohlenoxyd, zuletzt auch schweflige Säure, und die Pyromellithsäure geht mit der Schwefelsäure über, von welcher sie durch Krystallisation getrennt werden kann.

Die Pyromellithsäure wird am besten durch Auflösen in kohlensaurem Natron, Krystallisation des Natronsalzes aus verdünntem Alkohol, Zerlegung des Salzes mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Sie krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in Tafeln des triklinometrischen Systems mit 2 At. Krystallwasser, welche bei 100° bis 120° C. vollständig fortgehen. Sie ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser (in 70 Thln. von 16° C.) weniger löslich. Diese Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. Auch von Alkohol wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. — Mit Salpetersäure, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure lässt sie sich zum Sieden erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Sie schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender russender Flamme.

Die Salze, welche die Pyromellithsäure mit den Alkalien bildet, sind in Wasser leicht löslich, in starkem Alkohol unlöslich. Die übrigen Salze sind nur zum Theil unlöslich oder schwer löslich in Wasser.

Pyromellithsaurer Kalk: $2CaO \cdot C_{10}O_6 + 5HO$. Beim Vermischen von pyromellithsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium entsteht

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 52, S. 432; auch in Annalen der Chemie Bd. 80, S. 281.

in der Kälte nicht sogleich, sondern erst später ein krystallinischer Niederschlag; aus heissen Lösungen setzt sich derselbe sofort ab. Das Salz ist in siedendem Wasser unlöslich, verliert sein Wasser bei 130°C.

Das Bleisalz: $2 PbO . C_{10} O_6 + HO$ (bei 200°C.), ist ein weisser, voluminöser krystallinischer Niederschlag, welcher meistens etwas von dem zur Fällung benutzten Alkalisalze beigemengt enthält. Es ist selbst in siedendem Wasser unlöslich.

Das Kupferoxydsalz fällt aus concentrirten Lösungen sogleich als grünes Pulver, aus verdünnteren Lösungen erst beim Erhitzen oder nach längerem Stehen krystallinisch, zuweilen in kleinen grünen Krystallen nieder. Es ist in siedendem Wasser unlöslich.

Das Silbersalz: $2 AgO . C_{10} O_6$, fällt aus siedendem überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd auf Zusatz von pyromellithsaurem Alkali als weisses krystallinisches Salz nieder. Es ist in siedendem Wasser fast unlöslich, geht aber beim Auswaschen leicht milchig durchs Filter.

Paramid [1]) ist das zugleich mit euchronsaurem Ammoniak beim Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak sich bildende Product genannt, welches zu der Classe der Amide gehört, indessen hier gleich im Zusammenhange mit der Mellithsäure beschrieben werden soll.

Zusammensetzung: $C_{16} H_2 N_2 O_8 = \left.\begin{matrix}(C_8 O_4)'' \\ (C_8 O_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} \mathbf{N_2}$. Nach letzterer Formel ist das Paramid ein Diamid, welches vier Wasserstoffatome durch zwei Atome des zweiatomigen Radical: $C_8 O_4$, vertreten enthält.

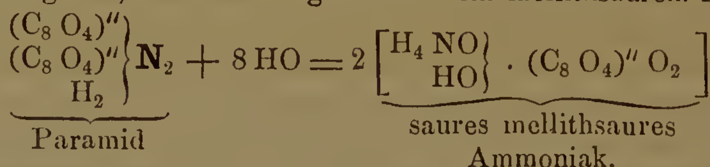
Man gewinnt das Paramid aus dem mellithsauren Ammoniak dadurch, dass man letzteres mehrere Stunden lang in einem Oelbade unter öfterem Umrühren auf 150°C. erhitzt, so lange es noch nach Ammoniak riecht. Es verliert dabei viel Ammoniak und Wasser und zuletzt hinterbleibt ein blassgelbes Pulver, welches aus einem Gemenge von Paramid und euchronsaurem Ammoniak besteht. Dieser Rückstand wird mit kaltem Wasser behandelt und auf einem Filter so lange ausgewaschen, bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirt, was ziemlich lange Zeit erfordert. Die Lösung enthält dann das euchronsaure Ammoniak, und auf dem Filter bleibt Paramid zurück.

Dasselbe bildet im trocknen Zustande eine weisse, amorphe, ziemlich hart zusammengebackene Masse, welche an der Luft allmälig gelblich wird. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in Königswasser unlöslich. Mit Wasser zerrieben, gleicht es dem weissen Thon und riecht auch wie feuchter Thon. — Von heisser Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser aber unverändert wieder gefällt. — Es verträgt Erhitzen auf 200°C., ohne sich zu ver-

[1]) Wöhler, Annalen der Chemie Bd. 37, S. 268. — Schwarz, daselbst Bd. 66, S. 52.

ändern; beim stärkeren Erhitzen verkohlt es unter Bildung eines Sublimats und von Cyanammonium. Das Sublimat ist theils tief blaugrün und halb geschmolzen, theils besteht es aus schwefelgelben, sehr bitter schmeckenden Krystallnadeln. Von diesem bittern Körper findet sich leicht auch dem Paramid etwas beigemengt, wenn bei seiner Darstellung die Temperatur zu hoch (über 160° C.) gestiegen war.

Bei anhaltendem, tagelangem Kochen mit Wasser löst sich das Paramid allmälig auf, unter Bildung von saurem mellithsaurem Ammoniak.

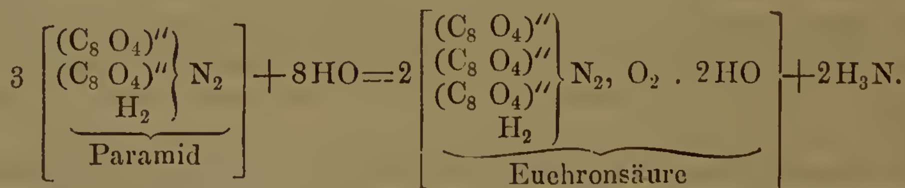


$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8\,O_4)''\\(C_8\,O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Paramid}} + 8\,HO = 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}H_4\,NO\\HO\end{matrix}\right\}\cdot(C_8\,O_4)''\,O_2\right]}_{\text{saures mellithsaures Ammoniak.}}$$

Diese Umwandlung geht sehr schnell vor sich, wenn man Paramid mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 200° C. erhitzt. — Im ersteren Falle enthält das mellithsaure Ammoniak noch etwas euchronsaures Ammoniak beigemengt.

Beim Uebergiessen mit Kalilauge oder Ammoniak wird das Paramid voluminös, flockig und löst sich dann nach Zusatz von Wasser auf, wird aber durch Salzsäure, wenn man dieselbe gleich hinzufügt, unverändert wieder gefällt. Lässt man die Lösung in Kalilauge eine Zeitlang stehen, so fängt sie an Ammoniak zu entwickeln, und wird dann von Säuren nicht mehr getrübt. Das Paramid geht dabei zuerst in Euchronsäure und hernach weiter in Mellithsäure über (Wöhler).

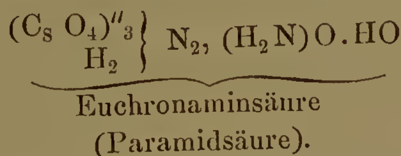
Diese Umwandlung des Paramids in Euchronsäure und Ammoniak ist leicht zu erklären, wenn man die Euchronsäure (s. d.) als Diammoniumoxydhydrat auffasst, welches sechs Wasserstoffatome durch 3 At. des in der Mellithsäure enthaltenen zweiatomigen Radicals: $C_8\,O_4$, substituirt enthält, Euchronsäure $= [(C_8\,O_4{}'')_3\,H_2]\,N_2\,O_2 \cdot 2\,HO$. Drei Atome Paramid zerfallen dabei unter Aufnahme der Elemente von Wasser gerade auf in 2 At. Euchronsäure und 2 At. Ammoniak:



$$3\left[\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8\,O_4)''\\(C_8\,O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Paramid}}\right] + 8\,HO = 2\left[\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8\,O_4)''\\(C_8\,O_4)''\\(C_8\,O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,\ O_2\ .\ 2\,HO}_{\text{Euchronsäure}}\right] + 2\,H_3N.$$

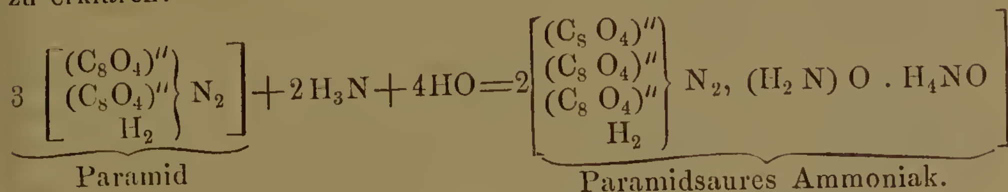
Nach Schwarz wird das mit Ammoniak übergossene Paramid sogleich gelb, schwillt voluminös an und löst sich partiell auf. Lässt man diese Lösung sogleich in Salzsäure fallen, so schlägt sich ein schneeweisser, pulveriger, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehender Körper nieder, welcher in heissem Wasser etwas löslich ist und sich beim Erkalten wieder pulvrig ausscheidet. Auf Zink giebt er die blaue Reaction der Euchronsäure. Wird jene ammoniakalische Lösung erhitzt, oder auch nur einen Tag lang sich selbst überlassen, so enthält sie nur mellithsaures Ammoniak.

Schwarz nennt diese Substanz, für welche er, nachdem sie bei 180° C. getrocknet war, die Zusammensetzung: $C_{24}H_5N_3O_{14}$, fand, Paramidsäure. Im Vacuum getrocknet, enthält sie noch 1 At. Wasser, welches bei 170° C. fortgeht. Diese Zusammensetzung und ihre Bildungsweise machen es wahrscheinlich, dass sie ein intermediäres Glied zwischen dem Paramid und der Euchronsäure ist. Ich vermuthe, dass sie die einbasische Aminsäure der Euchronsäure ist, d. h. ein Abkömmling der zweibasischen Euchronsäure, die an Stelle des einen der beiden Sauerstoffatome, welche die Euchronsäure zur zweibasischen Säure stempeln, ein Atom Amid enthält, wie folgende Formel ausspricht:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_8O_4)''_3\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2, (H_2N)O.HO}_{\text{Euchronaminsäure (Paramidsäure).}}$$

Ihre Entstehung, oder vielmehr die ihres Ammoniaksalzes aus Paramid beim Auflösen in Ammoniak, ist durch folgende Gleichung leicht zu erklären:



$$\underbrace{3\left[\left.\begin{matrix}(C_8O_4)''\\(C_8O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\} N_2\right]}_{\text{Paramid}} + 2H_3N + 4HO = \underbrace{2\left[\left.\begin{matrix}(C_8O_4)''\\(C_8O_4)''\\(C_8O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\} N_2, (H_2N)O.H_4NO\right]}_{\text{Paramidsaures Ammoniak.}}$$

Die muthmaasslich primär geschehende Umwandlung des paramidsauren Ammoniaks in euchronsaures Ammoniak beim Kochen oder längeren Stehen jener Salzlösung geschieht einfach durch Aufnahme der Elemente von Wasser, worauf sich das euchronsaure Ammoniak dann weiter in mellithsaures Ammoniak spaltet, indem es Wasser und Ammoniak zugleich assimilirt.

Mit wässrigem essigsaurem Bleioxyd verwandelt sich das Paramid beim Kochen gerade auf in mellithsaures Bleioxyd und essigsaures Ammoniak (Wöhler[1]).

Wird in sehr verdünntes Ammoniak überschüssiges Paramid auf einmal eingetragen, und die vom ungelöst Gebliebenen abfiltrirte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen gelbliche Stücke bildet, und bei 150° C. rein gelb ist. Die Verbindung hat die Zusammensetzung: $C_{16}H_3Ag_2N_3O_8 = (H_3Ag)N \left.\begin{matrix}(C_8O_4)''_2\\ Ag\end{matrix}\right\} N_2$, d. h. sie ist Argentammon-Argento-Paramid. Diese Formel verlangt: 22,8 Procent Kohlenstoff, 0,7 Procent Wasserstoff und 51,3 Procent

[1]) Jahresbericht von Liebig und Kopp, Bd. I, S. 498.

Silber. Wöhler hat 22,7 Procent Kohlenstoff, 0,8 Procent Wasserstoff und 51,2 Procent Silber gefunden [1]).

Vermuthlich entsteht bei jener Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd zuerst Argentammon-Paramid: $\left.\begin{matrix}(C_8 O_4)''_2\\ (H_3 Ag)N\\ (H_3 Ag)N\end{matrix}\right\} N_2$, welches beim Erhitzen auf 150° C. unter Gelbwerden 1 At. Ammoniak verliert und in Argentammon-Argento-Paramid übergeht. Bei 200° C. wird die Verbindung unter Ausgabe von Ammoniak braun. Wöhler fand alsdann darin 52,7 Procent Silber. Das Diargento-Paramid enthält 53,4 Procent Silber. Die analysirte braune Substanz war demnach noch nicht vollkommen in Diargento-Paramid verwandelt, womit Wöhler's Angabe übereinstimmt, dass sie beim Glühen Blausäure ausgegeben habe.

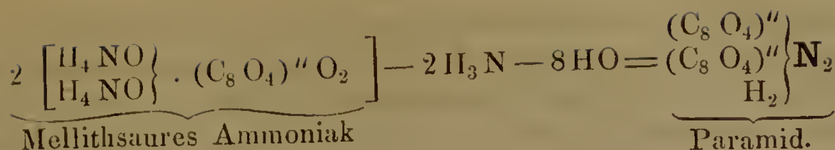
Euchronsäure [2]): $C_{24} H_4 N_2 O_{16} = \left.\begin{matrix}(C_8 O_4)''_3\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 O_2 \cdot 2 HO$. Die Euchronsäure ist eine zweibasische Säure und als Dioxydhydrat eines Diammoniums zu betrachten, welches 6 At. Wasserstoff durch 3 At. des zweiatomigen Radicals: $C_8 O_4$, substituirt enthält. — Ihre Bildung zugleich mit Paramid aus mellithsaurem Ammoniak ist bereits S. 709 besprochen.

Schwarz empfiehlt, das mellithsaure Ammoniak in einer weiten, flachen Porcellanschale über freiem Feuer unter beständigem Umrühren und Zerreiben so lange vorsichtig zu erhitzen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, und das Salz in ein blassgelbes Pulver verwandelt ist.

Die Ausbeute von Euchronsäure wird nach ihm ferner grösser, und die an Paramid geringer, wenn man das Product nicht mit kaltem Wasser auslaugt, sondern mit wenig Wasser von 30° bis 40° C. digerirt, die Lösung abfiltrirt und unmittelbar in ziemlich starke Salzsäure tropfen lässt. Das auf dem Filter zurückbleibende Paramid wird von Neuem auf dieselbe Weise mit wenig Wasser digerirt, und dies so oft wiederholt, bis die in die Salzsäure einfiltrirte Flüssigkeit noch Krystallschuppen von Euchronsäure absetzt.

Wie es scheint, wird beim Digeriren des nach dem Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak bleibenden Rückstandes mit Wasser, ein grosser Theil des euchronsauren Ammoniaks aus dem Paramid durch Aufnahme von Wasser erst secundär gebildet, im Sinne der S. 710 gegebenen Gleichung, welche ausweist, dass 3 At. Paramid + 8 At. Wasser die Bestandtheile für die Bildung von 2 At euchronsaurem Ammoniumoxyd enthalten. Wenn mellithsaures Ammoniak auf 150° C. erhitzt wird, so erzeugt dieses Salz unter Ausgabe von Wasser und Ammoniak jedenfalls primär nur Paramid:

[1]) In der Originalabhandlung (Annalen der Chemie Bd. 37, S. 273) befindet sich ein Druckfehler. Statt obiger aus den analytischen Daten für den Kohlenstoff und Wasserstoff berechneten Zahlen sind nämlich 51,22 Procent Kohlenstoff und 1,81 Procent Wasserstoff angegeben. — [2]) Wöhler a. a. O. — Schwarz a. a. O.



$$2\left[\begin{matrix}H_4NO\\H_4NO\end{matrix}\right\} . (C_8O_4)''O_2\Big] - 2H_3N - 8HO = \left.\begin{matrix}(C_8O_4)''\\(C_8O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Mellithsaures Ammoniak — Paramid.

Vielleicht wird, wenn man das mellithsaure Ammoniak vor dem Erhitzen mit einer passenden Substanz innig mengt, welche sich des gebildeten Wassers sofort bemächtigt, nur Paramid entstehen.

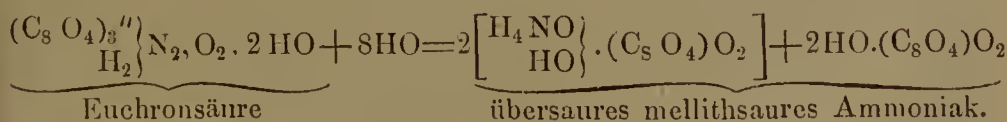
Die aus der Lösung des euchronsauren Ammoniaks durch Salzsäure, wie angegeben, ausgeschiedene krystallinische Euchronsäure wird abfiltrirt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und durch wiederholtes Auflösen in heisser verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und Umkrystallisiren von einem hartnäckig bleibenden Ammoniakgehalt befreit, zuletzt aus heissem Wasser krystallisirt.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr kurzen, geschoben vierseitigen Prismen, welche zum grossen Theile auf eigenthümliche Weise zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reagirt aber stark sauer, und schmeckt dem *Cremor tartari* ähnlich. Zuweilen erhält man sie in gelblichen grösseren Krystallen, welche auch in der Form von den farblosen verschieden zu sein scheinen, aber dann enthalten sie stets Spuren von Ammoniak.

Die farblos krystallisirte Euchronsäure verliert in der Wärme einen Theil des Krystallwassers und wird undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Bis 200°C. erhitzt, verliert sie alles Wasser, nämlich 10,5 Procent, was ziemlich genau einem Gehalt von 4 At. Krystallwasser entspricht.

Die bei 200° C. entwässerte Säure lässt sich bis 280° C. erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. In höherer Temperatur schmilzt sie und zerlegt sich unter Kochen. Es bilden sich dabei Cyanammonium und ein tief grünes, bitter schmeckendes Sublimat.

Die wässrige Lösung der Euchronsäure erleidet beim Sieden, wie auch durch Salzsäure und Salpetersäure keine Veränderung (Wöhler); nach Schwarz erfolgt eine partielle Zersetzung und Bildung eines Ammoniaksalzes (wohl mellithsaures Ammoniak). — Wird die Euchronsäure mit einer zu ihrer Auflösung lange nicht hinreichenden Menge Wasser in hermetisch verschlossenem Rohr bis 200° C. erhitzt, so geht sie vollständig in mellithsaures Ammoniak, wohl übersaures Salz (s. d. S. 704) über:



$$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, O_2 . 2HO + 8HO = 2\left[\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . (C_8O_4)O_2\Big] + 2HO.(C_8O_4)O_2$$

Euchronsäure — übersaures mellithsaures Ammoniak.

Die Euchronsäure zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten gegen metallisches Zink. Stellt man einen blanken Zinkstreifen in wässrige Euchronsäurelösung, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dass sich die geringste Spur von Euchronsäure durch dieselbe zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu

prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht von selbst vom Metall ab, auch nicht wenn man das Zink in eine siedende Lösung stellt. In diesem Falle nimmt der blaue Ueberzug nach und nach eine so intensive Farbe an, dass er schwarz erscheint, jedoch mit einem deutlichen Stich ins Rothe, ungefähr wie Indigo.

Taucht man nachher das Zink einen Augenblick in Salzsäure, so löst sich der blaue Körper ab; man kann ihn nun filtriren, auswaschen und trocknen. — Er bildet eine schwarze Masse, enthält kein Zink, wird bei gelindestem Erwärmen, selbst auf Papier, augenblicklich durch und durch weiss, und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt.

Wöhler, dem wir die Entdeckung aller dieser interessanten Körper verdanken, hat die blaue Substanz wegen ihrer prächtigen Farbe Euchron genannt, ihre Zusammensetzung aber nicht ermittelt. Wahrscheinlich tritt Wasserstoff in die Zusammensetzung der Euchronsäure ein, wenn ihre Lösung mit Zink in Berührung gebracht wird, und ist das Euchron vielleicht eine Säure von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_8 H_2 O_4)_3'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2, O_2 . 2 HO$, vielleicht auch die einbasische Verbindung: $\left.\begin{matrix}(C_8 O_4)_3'' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2, O . HO$. Jedenfalls darf man das Euchron als Säure ansprechen; es löst sich wenigstens leicht in Kalilauge und in Ammoniak, und zwar mit der prachtvollsten Purpurfarbe auf. In dieser Lösung wird es ausserordentlich leicht und schnell bei Berührung mit der Luft verändert. Die Flüssigkeit fängt an der Oberfläche sogleich an sich zu entfärben, und es reicht hin, sie zu bewegen oder auszugiessen, um sie vollkommen farblos zu machen.

Bezüglich der Umwandlung der Euchronsäure in Euchron ist zu bemerken, dass eine Wasserstoffgasentwickelung dabei nicht stattfindet; auch bei Anwendung von siedender Euchronsäurelösung wird in kaum bemerkbarer Menge etwas Gas entbunden.

Wie Zink wirkt auch der galvanische Strom. Lässt man denselben unter Benutzung von Platin als Wasserstoffpol durch Euchronsäurelösung hindurchgehen, so bedeckt sich das Platin mit tief blauem Euchron; doch hört dasselbe bald auf sich zu vermehren, da es die Leitung des Stromes hemmt (Schwarz).

Wässrige Euchronsäure wird durch Eisenchlorürlösung nicht verändert, fügt man aber ein Alkali hinzu, so entsteht ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag. In Berührung mit Luft nimmt er die Farbe von Eisenoxydhydrat an. Von Salzsäure wird er ohne Farbe vollständig gelöst. — Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaure und arsenigsaure Salze verändern die Euchronsäure nicht.

Die euchronsauren Salze sind meist gelb und gehen bei Ueberschuss von stärkeren Basen unter Entwickelung von Ammoniak leicht in mellithsaure Salze über.

Euchronsaures Ammoniak: $2 H_4 NO . \left.\begin{matrix}(C_8 O_4)''_3 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2, O_2$ (bei

200° C.). Wird der nach dem Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak auf 150° C. bleibende Rückstand, wie oben angegeben, mit Wasser ausgezogen, und die saure wässrige Lösung zur Trockne verdunstet, so bleibt das euchronsaure Ammoniak als weisse, kaum krystallinische Masse zurück. Es löst sich in kaltem Wasser nur wenig und sehr langsam, reagirt stark (?) sauer, verträgt 200° C., ohne zersetzt zu werden. Das Salz kann auch saures ammon-euchronsaures Ammoniak sein: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . \left.\begin{matrix}(C_8O_4)''_3\\H_4N\\H\end{matrix}\right\} N_2, O_2$, welche Annahme die saure Reaction desselben erklären würde (Wöhler).

Euchronsaures Bleioxyd: $2PbO . \left\{\begin{matrix}(C_8O_4)''_3\\H_2\end{matrix}\right\} N_2, O_2 + 8HO$, scheidet sich nach dem Vermischen einer siedend heissen Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd beim Erkalten in mikroskopischen gelben Krystallen ab, welche ein lebhaft gelbes Pulver geben. (Aus der abgegossenen Flüssigkeit erhält man beim Erhitzen bis zum starken Sieden einen schweren weissen Niederschlag von mellithsaurem Bleioxyd.) Es verliert bei 150° C. sein Krystallwasser vollständig (Wöhler).

Argent-euchronsaures Silberoxyd: $2AgO . \left.\begin{matrix}(C_8O_4)''_3\\Ag_2\end{matrix}\right\} N_2, O_2 + 2HO$, fällt aus einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd beim Vermischen mit Euchronsäurelösung als schwerer, blass schwefelgelber Niederschlag zu Boden, welcher sich anfangs beim Umschütteln wieder auflöst. Es verliert sein Krystallwasser nahe bei 200° C. Von Ammoniak wird es nicht gelöst, aber davon verändert und entfärbt, und schlämmt sich dann so auf, dass der grösste Theil beim Filtriren durchs Filter geht. Wahrscheinlich ist diese Verbindung: argentammon-euchronsaures Silberoxyd: $2AgO . \left.\begin{matrix}(C_8O_4)''_3\\(H_3Ag)\\(H_3Ag)\end{matrix}\right\} N_2, O_2$. — Salzsäure scheidet die Euchronsäure aus dem Silbersalze unverändert wieder ab.

Oxalsäure.

Ist früher auch Kleesäure oder Sauerkleesäure genannt. Diese im Pflanzenreich sehr verbreitete, und auch im Thierkörper auftretende Säure ist zuerst im Sauerkleesalz beobachtet, und ist zuerst von Scheele durch Oxydation des Zuckers mittelst Salpetersäure künstlich dargestellt. Scheele (1776) erkannte zugleich die Identität dieses Oxydationsproducts mit der Säure des Sauerklees. Ihre Zusammensetzung wurde erst 1816 von Döbereiner festgestellt.

Zusammensetzung: $2HO . C_4O_6 = 2HO \cdot [C_4O_4]O_2$ oder $2HO . \left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$, die krystallisirte Säure enthält noch 4 At. Krystallwasser. — Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure; sie wird von vielen Chemikern

als das Anfangsglied der sogenannten Bernsteinsäurereihe angesehen, da sie sich von der Malonsäure ebenso wie diese von der Bernsteinsäure durch den Mindergehalt von C_2H_2 unterscheidet. Diese Beziehungen erscheinen auf den ersten Blick zu einfach und natürlich, um sie in Zweifel ziehen zu mögen. In Wirklichkeit existiren dieselben aber nicht. Die Malonsäure und Bernsteinsäure sind Dicarbonsäuren, d. h. sie deriviren von einem Doppelatom Kohlensäure und enthalten zwei der vier extraradicalen Sauerstoffatome desselben durch ein zweiatomiges Radical vertreten. Die Oxalsäure lässt sich nicht auf gleiche Weise mit einem Doppelatom Kohlensäure vergleichen. Sie enthält zwar wie jene das Doppelradical: $\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]$, aber einfach nur mit zwei Atomen Sauerstoff verbunden, und ist daher als eine niedrigere Oxydationsstufe zu betrachten. Sie steht zur hypothetischen Dicarbonsäure und deren Derivaten in ähnlicher Beziehung, wie das Kohlenoxyd zur Kohlensäure oder die arsenige Säure zur Arsensäure.

Die Oxalsäure krystallisirt mit 4 Atomen Krystallwasser aus heisser concentrirter wässriger Lösung in feinen Nadeln, aus verdünnterer Lösung bei langsamer Verdunstung in farblosen, grossen, geschobenen vierseitigen, an den Enden gerade abgestumpften oder zweiseitig zugespitzten Prismen von 1,64 specif. Gewicht bei 4° C., welche zuweilen breite Tafeln bilden. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Ein Theil Säure braucht 14,4 Thle. Wasser von 10° C. und 8,7 Thle. von 15° C. zur Lösung. Kochendes Wasser löst sie fast in jedem Verhältniss. Auch Salpetersäure und Salzsäure lösen sie leicht. — Sie verliert ihr Krystallwasser vollständig bei langsamem Erhitzen auf 100° C.; die Krystalle zerfallen dabei zu einer weissen, leicht zu pulverisirenden Masse. Wird die krystallisirte Säure von vornherein einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so schmilzt sie und ist dann schwierig zu entwässern. Die geschmolzene Masse geräth bei stärkerem Erhitzen auf 155° C. ins Sieden und erleidet dabei eine partielle Zersetzung.

Das vom Krystallwasser befreite Säurehydrat lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen auf 150° bis 160° C., am besten im Oelbade, unverändert verflüchtigen, und sublimirt in klaren, glänzenden, harten Nadeln, welche sich meist zu einer weissen, zusammenhängenden, krystallinischen Masse vereinigen. Ihre Dämpfe riechen stechend sauer und reizen stark zum Husten. Sie löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser auf und zieht beim Liegen an der Luft rasch Wasser an.

Innerlich genommen, wirkt die Oxalsäure giftig. — Sie findet mancherlei technische Anwendung, besonders in der Kattundruckerei, auch in den chemischen Laboratorien theils als Reagens zum Fällen der Kalkerde und anderer Metalloxyde, theils zur Darstellung der Ameisensäure und mehrerer anderer Verbindungen.

Die Oxalsäure kommt im Pflanzenreich theils im freien Zustande, theils an Basen und besonders an Kalk gebunden, sehr verbreitet vor. In grosser Menge und zwar als saures oxalsaures Kali findet sie sich im Sauerklee[1]), und ist früher fast ausschliesslich aus diesem gewonnen, auf die Weise, dass man das saure oxalsaure Kali in wässriger Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirte, darauf mit essigsaurem Blei fällte, und den gut ausgewaschenen Bleiniederschlag durch Digeriren mit stark verdünnter Schwefelsäure (auf 100 Thle. saures oxalsaures Kali 71 Thle. Schwefelsäurehydrat) zersetzte. Aus der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten sauren Lösung krystallisirt beim Abdampfen die Oxalsäure aus.

Gegenwärtig wird sie fast nur aus Zucker durch Oxydation mit Salpetersäure bereitet. Die Mehrzahl der kohlenstoffreicheren organischen Verbindungen liefert bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure als nicht flüchtiges Endproduct der Oxydation Oxalsäure. Unter allen aber giebt der Zucker die grösste Ausbeute. Es existiren verschiedene Vorschriften dazu. Nach Schlesinger[2]) soll man 1 Thl. Zucker mit 8 Thln. Salpetersäure von 1,38 specif. Gewicht allmälig erwärmen, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd in reichlicher Menge entweichen, zuletzt bis zum Kochen erhitzen, die Flüssigkeit nach beendeter Reaction auf $1/_6$ ihres Volumens eindampfen und zur Krystallisation hinstellen. Man gewinnt so gegen 60 Procent schön krystallisirter Oxalsäure; auch die farblose oder gelblich gefärbte Mutterlauge krystallisirt noch bis auf den letzten Tropfen.

Nach Thomson[3]) ist es vortheilhafter, den Zucker mit der nahezu siebenfachen Gewichtsmenge Salpetersäure von 1,245 specif. Gewicht 48 Stunden lang auf einem Wasserbade bei 60° C. zu erhalten, und die saure Lösung weitere 2 Tage ruhig stehen zu lassen, wobei ein grosser Theil der Oxalsäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge giebt nach weiterem Eindampfen im Wasserbade noch mehr davon. Derselbe erhielt auf diese Weise etwas mehr Oxalsäure, als das Gewicht des angewandten Zuckers betrug. — Ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure soll die Oxalsäurebildung sehr befördern.

Statt des reinen Zuckers bedient man sich zur Darstellung der Oxalsäure im Grossen vortheilhafter des käuflichen Zuckersyrups oder des künstlichen Traubenzuckers. 100 Thle. Syrup mit der siebenfachen Menge Salpetersäure von 1,20 bis 1,27 specif. Gewicht auf dem Wasserbade erwärmt, sollen gegen 110 Thle. Oxalsäure liefern.

Die nach dem einen oder andern Verfahren dargestellte Oxalsäure ist durch Umkrystallisiren zu reinigen. Stets jedoch und selbst nach oft

---

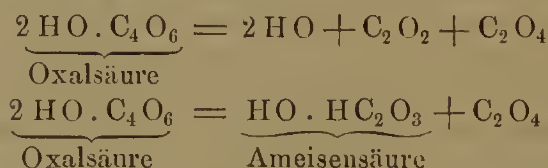
[1]) Ausführlichere Angaben über die Pflanzen und Pflanzentheile, in welchen Oxalsäure gefunden ist, enthält das Handwörterbuch der Chemie Bd. 5, S. 777 und Gmelin's Handbuch der Chemie 4. Aufl. Bd. 4, S. 819.

[2]) Buchner's Repertorium für Pharmacie [2] Bd. 74, S. 24.

[3]) Buchner's Repertorium für Pharmacie [3] Bd. 1, S. 383.

wiederholtem Umkrystallisiren bleiben derselben kleine Mengen von Kali- oder Kalksalz beigemengt, welche beim Erhitzen als Aschenrückstand hinterbleiben. Um sie davon vollends zu befreien, muss sie nach dem Entwässern sublimirt werden.

Verwandlungen der Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen der wasserhaltigen geschmolzenen wie der entwässerten Oxalsäure über 150° C. zerfällt sie unter partieller Sublimation theils in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, theils in Kohlensäure und Ameisensäure, welche beide Processe gewöhnlich neben einander herlaufen:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4O_6}_{\text{Oxalsäure}} = 2\,HO + C_2O_2 + C_2O_4$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_4O_6}_{\text{Oxalsäure}} = \underbrace{HO\,.\,HC_2O_3}_{\text{Ameisensäure}} + C_2O_4$$

Vollständige Umwandlung in Kohlensäure und Ameisensäure erfährt sie schon bei 100° C., wenn sie mit Glycerin anhaltend auf dieser Temperatur erhalten wird.

Viele der kräftigsten Oxydationsmittel lassen die Oxalsäure unverändert oder wirken nur langsam darauf ein. Besonders gegen Salpetersäure, selbst rauchende, zeichnet sie sich durch grosse Beständigkeit aus. Auch von Jodsäure wird sie nur langsam oxydirt.

Uebermangansaures Kali, ein Gemisch von Braunstein oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, Chromsäure und noch andere Oxydationsmittel verwandeln sie theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erwärmen vollständig in Kohlensäure. Wird Oxalsäure mit Mangan- oder Bleisuperoxyd für sich erhitzt, so erfährt nur ein Theil derselben Oxydation, und der andere Theil verbindet sich mit dem reducirten basischen Metalloxyd. — In alkalischer Salzlösung wird sie durch Chlor und Brom unter Bildung von Chlor- und Brommetall schnell zu Kohlensäure oxydirt.

Die Oxalsäure reducirt in wässriger Lösung Goldchlorid beim Kochen zu metallischem Gold unter Entwickelung von Kohlensäure, ferner Quecksilberchlorid im Sonnenlichte zu Quecksilberchlorür.

Verdünnte, vierprocentige Oxalsäurelösung, mit einer einprocentigen Lösung von salpetersaurem Uranoxyd im Dunkeln bis zum Sieden erhitzt oder 40 Stunden lang bei 30° C. aufbewahrt, zeigt nicht die mindeste Veränderung. Lässt man aber auf diese Mischung einen Moment das Tageslicht, selbst bei bedecktem Himmel, fallen, so erscheinen darin sogleich Gasblasen von Kohlenoxyd. Bei einstündiger Einwirkung des directen Sonnenlichtes erhält man eine ansehnliche Menge brennbares Kohlenoxyd (Nièpce und Corvisart[1]). Wärme und die Salpetersäure des Uransalzes sind hierbei ohne Einfluss: denn die Zersetzung erfolgt auch bei 0° C. und bei Gegenwart von reinem Uranoxyd. See-

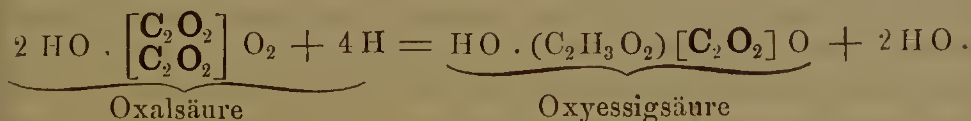
[1]) Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 114.

kamp[1]), welcher diese Versuche wiederholte, hat gefunden, dass die Oxalsäure sich hierbei unter Bildung von oxalsaurem Uranoxydul in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser spaltet, welche beiden letzten partiell sich zu Ameisensäure vereinigen.

Da die Oxalsäure, wie es scheint, im wasserfreien Zustande nicht bestehen kann, so bewirken concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure beim Erhitzen im Augenblicke, wo sie sich ihres basischen Wassers bemächtigen, weitere Zersetzung, und zerlegen sie in ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat erzeugt sie unter Wasserstoffentwickelung kohlensaures Kali.

Die Oxalsäure wird durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung, beim Auflösen von Zinkpulver in wässriger Oxalsäure, oder besser in einer Mischung von Oxalsäure mit Schwefelsäure in Oxyessigsäure verwandelt (Schulze[2]).



$$\underbrace{2\,HO\,.\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Oxalsäure}} + 4\,H = \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3O_2)\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Oxyessigsäure}} + 2\,HO\,.$$

Diese höchst interessante Entdeckung bietet den ersten Fingerzeig für die demnächstige experimentelle Beantwortung der wichtigen pflanzenphysiologischen Frage nach dem Verlauf der Reductionsprocesse, durch welche in der Pflanze die Kohlensäure allmälig zu den kohlenstoffreicheren und wasserstoffhaltigen Pflanzensäuren umgewandelt wird. Zu den ersten Producten, welche die Kohlensäure durch solche Reductionsprocesse liefert, gehört gewiss die Oxalsäure. Dieselbe ist bis jetzt noch nicht direct aus der Kohlensäure dargestellt, es unterliegt jedoch wohl keinem Zweifel, dass es eben so gelingen wird, die Kohlensäure zu Oxalsäure zu reduciren, wie sie sich direct in Ameisensäure überführen lässt.

Das Oxalsäureanhydrid ist nicht dargestellt und scheint überhaupt nicht zu existiren. Bei allen Versuchen, der Oxalsäure das basische Wasser zu entziehen, zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Oxalsaure Salze[3]). Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure, und bildet mit den meisten Basen in Wasser unlösliche Verbindungen. Nur die Salze der Alkalien, der Chromoxyds und einige Doppelsalze sind löslich. — Beim Glühen erleiden die oxalsauren Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden Zersetzung in Kohlenoxyd und durch eine Spur von Kohle schwach gefärbtes kohlensaures Salz, welches, wenn die Basis eine alkalische Erde ist, bei stärkerem Erhitzen mehr oder weniger leicht mit Hinterlassung des Metalloxyds zersetzt wird. Die oxal-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 122, S. 113. — [2]) Chemisches Centralblatt 1862, S. 609 u. 753. — [3]) Graham, Annalen der Chemie Bd. 29, S. 1 ff. — Hausmann u. Löwenthal, daselbst Bd. 89, S. 10 ff. — Souchey u. Lenssen, daselbst Bd. 99, S. 31; Bd. 100, S. 308; Bd. 102, S. 35 u. 41; Bd. 103, S. 308; Bd. 105, S. 245.

sauren Salze derjenigen Metalloxyde, welche, ohne leicht reducirbar zu sein, in höherer Temperatur mit Kohlensäure keine Verbindungen eingehen, zerfallen beim Glühen leicht in Metalloxyd und ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die oxalsauren Salze der edlen und einiger anderer leicht reducirbaren Metalle, wie Nickel und Kobalt, hinterlassen beim Erhitzen das Metall als feines Pulver, und geben reine Kohlensäure aus.

Oxalsaures Kali: $2\,KO.C_4O_6 + 2\,HO$, wird durch Neutralisation der heissen Lösung von Oxalsäure oder von saurem oxalsaurem Kali mit kohlensaurem Kali erhalten. Es krystallisirt in rhombischen sechs- oder mehrseitigen Säulen. Die Krystalle werden in trockner Luft matt, verlieren aber alles Wasser erst bei 160° C.

Saures oxalsaures Kali (Kleesalz): $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_4O_6 + 2\,HO$, ist in dem Sauerklee als solches vorhanden, und wird aus dem ausgepressten Safte, nachdem man ihn durch Aufkochen und Klären von der beigemischten fremden Substanz befreit hat, durch Abdampfen und Krystallisation gewonnen. Es ist durch Umkrystallisiren zu reinigen. Aus der Oxalsäure selbst stellt man es sehr einfach auf die Weise dar, dass man die eine Hälfte mit kohlensaurem Kali sättigt, dann die andere Hälfte hinzufügt und krystallisiren lässt. Es krystallisirt in luftbeständigen, schiefen, rhombischen Säulen, schmeckt sauer und zugleich bitter, löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem (in 14 Thln.) Wasser, und in 34 Thle. heissem Weingeist.

Das saure oxalsaure Kali verbindet sich mit noch einem Atom Oxalsäurehydrat zu einem übersauren Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_4O_6 + 2\,HO.C_4O_6 + 4\,HO$, welches in grossen Krystallen anschiesst, wenn man das neutrale oder saure Salz in concentrirter wässriger Lösung mit Oxalsäure oder einer starken unorganischen Säure versetzt, oder geradezu durch Zusatz von 27,4 Thln. kohlensaurem Kali zu einer Lösung von 100 Thln. krystallisirter Oxalsäure. Es findet sich oft dem einfach sauren Salze beigemengt, und ist noch schwerer löslich als dieses; die Krystalle verlieren die 4 At. Krystallwasser bei 128° C.

Oxalsaures Natron: $2\,NaO.C_4O_6$, krystallisirt ohne Wasser in kleinen unansehnlichen Körnern, wenn man siedend heisse, fast gesättigte Oxalsäurelösung portionenweise mit kochender Lösung von kohlensaurem Natron vermischt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Es fällt schon aus der heissen Flüssigkeit als weisses sandiges Pulver nieder. Mischt man kalte Lösungen von Oxalsäure und kohlensaurem Natron, so fällt mit dem oxalsauren Natron stets doppelt kohlensaures Natron nieder. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich; es bedarf davon 31,1 Thle. von 15,5° C. und 15,8 Thle. kochendes Wasser (Souchay und Lenssen).

Saures oxalsaures Natron: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2HO$. Die stark sauer schmeckenden Krystalle sind in Wasser schwer löslich; sie verlieren ihr Krystallwasser erst bei 160° C.

Oxalsaures Ammoniak: $2H_4NO . C_4O_6 + 4HO$, krystallisirt beim Eindampfen einer mit Ammoniak übersättigten Oxalsäurelösung in büschelförmig vereinigten, langen Säulen, welche bei gelinder Wärme leicht verwittern. Es löst sich in ungefähr 20 Thln. kalten Wassers, ist in Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung giebt in der Wärme Ammoniak aus und wird sauer. Beim Erhitzen zerlegt sich das Salz unter theilweisem Schmelzen in Oxamid nebst wenig Oxaminsäure und Wasser, hauptsächlich aber in Kohlenoxyd, Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak.

Saures oxalsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2HO$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung des neutralen Salzes beim Vermischen mit Oxalsäure krystallinisch-körnig aus; ist in Wasser viel schwerer löslich als jenes. Die Krystalle verwittern bei gelinder Wärme und schmelzen bei stärkerem Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Bei 220° bis 230° C. wird das trockne Salz teigig, und bläht sich auf unter Ausgabe von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, mit welchem Ameisensäure und Ammoniak übergehen. Später tritt kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium auf, der Rückstand enthält, wenn zu diesem Zeitpunkt das Erhitzen unterbrochen wird, Oxaminsäure.

Das übersaure Ammoniaksalz: $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2HO . C_4O_6 + 4HO$, gleicht sehr dem entsprechenden Kalisalze. Es löst sich leicht in heissem Wasser und giebt sein Krystallwasser leicht bei 100° C. aus.

Oxalsaures Lithion: $2LiO . C_4O_6$, scheidet sich aus der heiss mit kohlensaurem Lithion gesättigten Oxalsäurelösung beim Erkalten in undeutlichen Krystallwarzen ab, welche unter dem Mikroskop als büschelförmig in einander verwachsene Nadeln erscheinen. Es enthält kein Wasser, ist in Wasser (in 13 Thln. von 19,5° C.) ziemlich löslich, in Alkohol unlöslich (Souchay und Lenssen).

Saures oxalsaures Lithion: $\left.\begin{matrix}LiO\\HO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2HO$, krystallisirt in grossen Tafeln, ist in Wasser beinahe eben so löslich, wie das neutrale Salz.

Oxalsaurer Baryt: $2BaO . C_4O_6 + 2HO$, fällt beim Vermischen von Chlorbaryum mit oxalsaurem Ammoniak als weisses lockeres, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes, geschmackloses Pulver nieder, ist in Wasser sehr schwer löslich. Ein Theil des Salzes erfordert 2590 Thle. kaltes und 2500 Thle. heisses Wasser zur Lösung. Von salmiakhaltigem Wasser wird es bedeutend leichter und noch mehr von Essigsäure enthaltendem Wasser gelöst. In grösster Menge löst es sich in wässriger

Oxalsäure auf. Aus dieser Lösung fällt beim Stehen zweifach oxalsaures Salz nieder.

Das neutrale Salz verliert bei 100° C. nur die Hälfte seines Krystallwassers, die andere Hälfte erst bei 150° C. Die Verbindung mit 1 At. Krystallwasser entsteht, wenn man den in der Siedhitze gefällten oxalsauren Baryt längere Zeit mit der Flüssigkeit kocht, oder wenn man zu einer concentrirten kalten Lösung von 25 Thln. krystallisirtem Chlorbaryum langsam eine Lösung von 2 Thln. Oxalsäure hinzufügt. Dieselbe scheidet sich alsbald als undeutlich krystallinischer Niederschlag ab.

Saurer oxalsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2\,HO$. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neutralen Salzes in heisser wässriger Oxalsäure beim Stehen der Flüssigkeit in prächtigen Krystallen, oder indem man 1 Aeq. Chlorbaryum in wässriger Lösung mit 2 Aeq. Oxalsäure vermischt. Das Salz scheidet sich nach einiger Zeit in feinen glänzenden Nadeln aus. Es verliert bei 100° C. die Hälfte seines Krystallwassers, das zweite Atom erst bei 125° C. Bei 140° C. fängt Oxalsäure an, sich daraus zu verflüchtigen. Es ist in Wasser schwer löslich, und braucht davon 392 Thle. von 17° C. Diese Lösung reagirt stark sauer. Mit heissem Wasser behandelt, zersetzt es sich allmälig in neutrales Salz und freie Säure. In Alkohol ist es unlöslich. Aus der wässrigen Lösung schlägt Alkohol neutrales Salz nieder (Souchay und Lenssen).

Oxalsaurer Strontian: $2\,SrO . C_4O_6 + 5\,HO$, fällt beim Vermischen von Chlorstrontium mit oxalsaurem Ammoniak als sehr lockeres, weisses, geschmackloses Pulver nieder, ist dem neutralen Barytsalz sehr ähnlich, aber viel weniger löslich in Wasser. Es erfordert davon 12000 Thle. von gewöhnlicher Temperatur, und ist demnach schwerer löslich als der schwefelsaure Strontian. Auch Oxalsäure nimmt wenig davon auf. Das Salz verliert bei 60° C. ein Atom, bei 100° C. zwei weitere Atome Wasser, die beiden letzten Atome bei 150° C.

Saurer oxalsaurer Strontian: $\left.\begin{matrix}SrO\\HO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2\,HO$. Beim Vermischen von Chlorstrontium oder salpetersaurem Salz mit Oxalsäure, oder auch durch Eintragen des neutralen Salzes in heisse Salzsäure oder Salpetersäure erhält man stets ein Gemenge des sauren Salzes mit der neutralen Verbindung. Nur einmal ist es Souchay und Lenssen gelungen, das saure Salz durch Auslesen der säulenförmigen, stark glänzenden, zu Krusten vereinigten Kryställchen mit pyramidalen Endflächen rein zu bekommen. Es verwittert an der Luft.

Oxalsaurer Kalk: $2\,CaO . C_4O_6 + 2\,HO$ oder $6\,HO$. Das 2 At. Wasser enthaltende Salz bildet sich stets bei Fällungen in der Siedhitze, oder auch bei kalter Fällung concentrirter Salzlösungen, gleichgültig, ob sie neutral oder alkalisch sind. Es fällt dabei sofort als weisses, wenig

krystallinisches Pulver nieder. Sind die Flüssigkeiten verdünnt, so erhält man bei kalten Fällungen ein Gemenge jenes Salzes mit der 6 At. Wasser enthaltenden Verbindung, und zwar desto mehr von letzterer, je verdünnter die Lösungen sind und je langsamer die Ausscheidung erfolgt. Dieses letztere Salz ist an seiner Krystallform, prächtigen Quadratoctaëdern, leicht kenntlich. Auch kommen öfter Combinationen einer quadratischen Pyramide mit einem quadratischen Prisma vor. Man erhält dasselbe am besten durch Eintragen von präcipitirtem oxalsauren Kalk in auf 100° C. erhitzte Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, ohne jedoch die Flüssigkeit mit dem Salz zu sättigen. Die Lösung bleibt beim Erkalten klar; erst nach mehrtägigem Stehen bei mittlerer Temperatur setzt sich das Salz mit 6 At. Wasser in demantglänzenden, wohl ausgebildeten Quadratoctaëdern ab.

Dieses Salz findet sich häufig in den Harnsedimenten, E. Schmid hat es auch in verschiedenen Cacteen gefunden. Es verliert bei 100° C. 4 At. Wasser, ein weiteres Atom bei 180° C., das letzte Wasseratom aber erst weit über 200° C. Das völlig entwässerte Salz nimmt diese letzten beiden Atome Wasser begierig wieder auf.

Auch das zwei Atome Krystallwasser enthaltende Salz kann in deutlichen mikroskopischen Krystallen erhalten werden, wenn man es in verdünnte, auf 100° C. erhitzte Salzsäure von 1,05 specif. Gewicht bis zur Sättigung einträgt und erkalten lässt. Es setzt sich ziemlich rasch theils als weisses Pulver, theils in Krusten ab. Die unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren Krystalle sind monoklinometrisch.

Der oxalsaure Kalk ist unlöslich in Wasser und in den heissen, auch concentrirten Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium, so wie in den Lösungen der oxalsauren Salze. Dagegen löst er sich leicht und in erheblicher Menge in heisser Lösung von Chlormagnesium und überhaupt in den Salzen, deren Metalle der Magnesiagruppe zugehören. Aus diesen Lösungen wird derselbe durch einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak wieder niedergeschlagen. Der Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak muss so gross sein, dass das Metalloxyd der Magnesiagruppe als oxalsaures Salz in der Flüssigkeit vorhanden sein kann. Dieser Umstand verdient besonders für die quantitative Bestimmung des Kalks und seine Scheidung von Magnesia Beachtung.

Ein Doppelsalz von oxalsaurem Kalk mit Chlorcalcium von der Zusammensetzung: $2\,(2\,CaO\,.\,C_4O_6) + CaCl + 24\,HO$ erhält man, wenn man in auf 100° C. erwärmte, stark rauchende Salzsäure von 1,2 specif. Gewicht so lange oxalsauren Kalk einträgt, als davon gelöst wird, und langsam erkalten lässt. Es setzt sich dann als schuppenförmige Krystallmasse ab, die in Berührung mit Wasser sofort in Chlorcalcium und oxalsauren Kalk zerfällt. Es ist schwer, dasselbe durch Auspressen zwischen Fliesspapier vollkommen von anhängender Salzsäure, sowie auch von freier Oxalsäure zu trennen. — Je nach der Concentration der Salzsäure

erhält man auch Doppelsalze von anderer Zusammensetzung, z. B. eins aus gleichen Atomen oxalsauren Kalk und Chlorcalcium mit 2 At. Krystallwasser bestehend, und ein anderes, welches 1 At. oxalsauren Kalk, 2 At. Chlorcalcium und 14 At. Wasser enthält.

Oxalsaure Magnesia: $2MgO.C_4O_6 + 4HO$, lässt sich nicht durch Fällen von oxalsaurem Kali mit einem Magnesiasalz rein gewinnen; der Niederschlag ist stets kalihaltig. Man erhält es aber in reinem Zustande durch Neutralisiren von Oxalsäurelösung mit kohlensaurer Magnesia, und Auswaschen des sandigen Niederschlags mit kaltem Wasser. Es ist ein feines, sandiges, geschmackloses, weisses Pulver, in Wasser sehr schwer löslich. Ein Theil des frisch gefällten Salzes erfordert 1500 Thle. Wasser von 16° C. und 1300 siedendes Wasser zur Lösung. Es verliert bei 100° C. und selbst bei 140° C. nur einen Theil seines Wassers. Erst bei 150° C. wird es völlig entwässert unter gleichzeitiger partieller Zersetzung, wobei es sich braun färbt.

Die oxalsaure Magnesia wird von den stärkeren Säuren gelöst. Essigsäure verhindert die Fällung der löslichen Magnesiasalze durch oxalsaures Ammoniak nicht.

Es existiren verschiedene sogenannte Doppelsalze der oxalsauren Magnesia mit oxalsaurem Kali und Natron. Die Verbindung $\left.\begin{matrix}MgO\\KO\end{matrix}\right\}.C_4O_6 + 6HO$ entsteht, wenn man in eine siedende concentrirte Lösung von neutralem oxalsaurem Kali frisch gefällte oxalsaure Magnesia nach und nach einträgt, bis davon nach längerem Kochen nichts mehr gelöst wird. Es setzt sich aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten in milchweissen Krystallkrusten ab.

Das Ammoniak-Magnesiadoppelsalz: $\left.\begin{matrix}MgO\\H_4NO\end{matrix}\right\}.C_4O_6$, erhält man in Verbindung mit oxalsaurem Ammoniak beim Vermischen von Chlormagnesium mit oxalsaurem Ammoniak, dem zweckmässig etwas freies Ammoniak beigemischt ist, je nach dem Verhältniss, in welchem sie gemischt werden, je nach der Concentration oder der Temperatur, in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Sie scheiden sich beim Stehen meist in krystallinischen Krusten ab. Die Verbindung: $\left.\begin{matrix}MgO\\H_4NO\end{matrix}\right\}.C_4O_6 + 2(2H_4NO.C_4O_6) + 8HO$, wird constant erhalten, wenn man in eine siedende concentrirte Lösung von neutralem, oxalsaurem Ammoniak portionenweise frisch gefällte oxalsaure Magnesia einträgt, bis sich dasselbe nach längerem Kochen nicht mehr löst. Es scheidet sich beim Stehen der heiss filtrirten Flüssigkeit in warzenförmigen, zu harten Krusten vereinigten Krystallen ab, von emailweisser Farbe, die an der Luft verwittern.

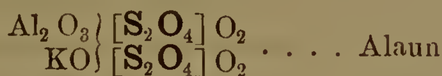
Oxalsaure Thonerde wird durch Auflösen von Thonerdehydrat in wässriger Oxalsäure erhalten, hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung als durchsichtige, gelbliche, amorphe Masse von schwach saurer Reaction zerfliesst an der Luft. Durch Auflösen von Thonerdehydrat in saurem

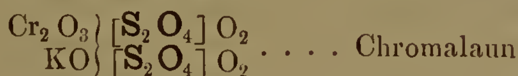
oxalsaurem Kali und anderen sauren oxalsauren Salzen entstehen die entsprechenden Doppelsalze.

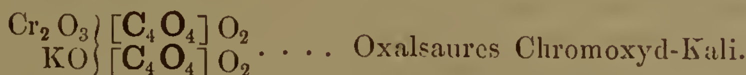
Oxalsaures Chromoxyd wird durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Oxalsäure erhalten. Die Lösung ist kirschroth, färbt sich aber bei Siedhitze grün. Beim Erkalten gewinnt sie die ursprüngliche Farbe wieder. Bei freiwilligem Verdunsten trocknet sie zu einer schwarzen, glasähnlichen Masse ein, deren Stücke an dünnen Kanten mit violettrother Farbe durchsichtig sind. Wird dagegen die durch Erhitzen auf die Siedetemperatur grün gewordene Lösung fortwährend im Wasserbade bis zur gänzlichen Verdunstung des Wassers erhitzt, so bleibt eine grüne Masse zurück. Das violettrothe Salz ist vielleicht saures oxalsaures Chromoxyd von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ HO \end{matrix}\right\} . 2C_4O_6$, die grüne Modification dagegen muthmaasslich eine Verbindung des neutralen Salzes mit Oxalsäurehydrat: $\left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ Cr_2O_3 \end{matrix}\right\} . 3C_4O_6 + 2HO . C_4O_6$.

Die Lösung des oxalsauren Chromoxyds wird nicht durch Ammoniak, noch auch durch andere Ammoniaksalze, dagegen durch Kalkwasser und in der Wärme durch kaustisches Kali gefällt.

Die Oxalsäure, als zweibasische Säure, kann von dem Chromoxyd, als dreisäurige Basis, auf zweierlei Weise neutralisirt werden, einmal durch Vereinigung von 2 At. Chromoxyd mit 3 At. Oxalsäure: $2Cr_2O_3 . 3C_4O_6$, in welchem Falle Basis und Säure je sechs extraradicale Säurestoffatome besitzen, oder durch Vereinigung von 2 At. Oxalsäure mit 1 At. Chromoxyd und 1 At. eines einsäurigen Metalloxyds: $\left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ MO \end{matrix}\right\} . 2C_4O_6$. In letzterem Falle enthalten einerseits die Säure und andererseits die zwei Basen zusammen, je vier extraradicale Sauerstoffatome. Letztere Zusammensetzungsweise ist die des Chromalauns und der Alaune überhaupt, in welchen die zweibasische Schwefelsäure der Oxalsäure gleich fungirt:



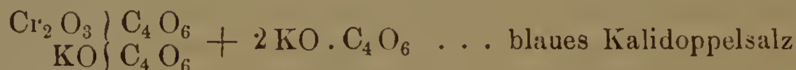




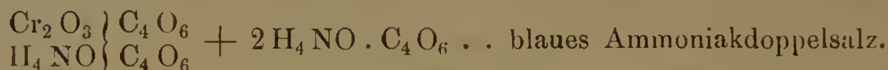
Dieses oxalsaure Chromoxyd-Kali und das analog zusammengesetzte Ammoniaksalz krystallisiren mit 8 At. Wasser und bilden rothe Krystalle. Durch doppelte Zersetzung mit verschiedenen Salzen lassen sich daraus analog zusammengesetzte, schwerer lösliche Verbindungen gewinnen mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser.

Jener sogenannten rothen Modification der oxalsauren Chromoxyddoppelsalze wird gewöhnlich eine blaue Modification ähnlicher Salze

gegenübergestellt, welche aber in Wirklichkeit nicht verschiedene Modificationen des Chromoxyds enthalten, sondern durchweg verschiedene Zusammensetzung haben. Diese sind wahre Doppelsalze; sie bestehen nämlich aus Salzen der sogenannten rothen Modification plus 1 At. neutrales oxalsaures Salz mit zwei einsäurigen Metalloxyden, wie folgende Formeln des Kali- und Ammoniakdoppelsalzes versinnlichen:



$$\left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ KO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C_4O_6 \\ C_4O_6 \end{matrix} + 2\,KO \, . \, C_4O_6 \text{ . . . blaues Kalidoppelsalz}$$

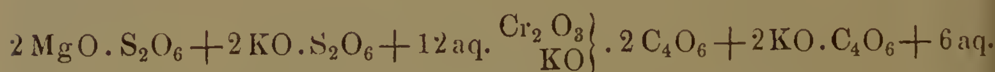


$$\left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ H_4NO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C_4O_6 \\ C_4O_6 \end{matrix} + 2\,H_4NO \, . \, C_4O_6 \text{ . . blaues Ammoniakdoppelsalz.}$$

Es ist bemerkenswerth, dass, während jene rothen Salze von oxalsaurem Chromoxyd-Kali und Chromoxyd-Ammoniak mit acht Atomen Krystallwasser krystallisiren, die correspondirenden blauen Doppelverbindungen nur sechs Atome Wasser enthalten. In diesen Doppelverbindungen scheinen demnach das oxalsaure Kali resp. oxalsaure Ammoniumoxyd ähnlich wie das schwefelsaure Kali und schwefelsaure Ammoniumoxyd, in den schwefelsauren Doppelsalzen der Metalle der Magnesiagruppe zwei Atome Halhydratwasser zu ergänzen:



$$2\,MgO \, . \, S_2O_6 + 2\,HO + 12\,aq. \text{ . . . } \left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ KO \end{matrix}\right\} . \, 2\,C_4O_6 + 2\,HO + 6\,aq.$$



$$2\,MgO \, . \, S_2O_6 + 2\,KO \, . \, S_2O_6 + 12\,aq. \left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ KO \end{matrix}\right\} . \, 2\,C_4O_6 + 2\,KO \, . \, C_4O_6 + 6\,aq.$$

Die im Folgenden beschriebenen oxalsauren Chromoxydsalze sind hauptsächlich von Berlin [1]) untersucht.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix} Cr_2O_3 \\ KO \end{matrix}\right\} . \, 2\,C_4O_6 + 8\,HO$ (Malaguti [2]). Dieses Salz entsteht durch Sättigen einer Mischung von 1 At. Oxalsäure und 1 At. saures oxalsaures Kali mit Chromoxydhydrat, oder auch durch Eintragen von 7 At. (55 Thln.) Oxalsäure in eine kochende, concentrirte Lösung von 2 At. (19 Thln.) doppelt-chromsaurem Kali. Ein Theil der Oxalsäure dient hier zur Reduction der Chromsäure. Es krystallisirt am besten bei freiwilliger Verdunstung, in kleinen dunkelrothen, rhombischen Tafeln. Die Krystalle sollen nach anderen Angaben 10 oder gar 12 At. Wasser enthalten. Sie geben bei 100° C. nur einen Theil ihres Wassers aus. Sie lösen sich in 10 Thln. kalten Wassers, in jeder Menge in kochendem Wasser. Die concentrirte wässrige Lösung erscheint bei auffallendem Lichte dunkelgrün, fast schwarz, bei durchfallendem Lichte, besonders beim Kerzenlichte, auch wenn sie anhaltend gekocht war, roth. Alkohol fällt das Salz aus der wässrigen Lösung als

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. 3, S. 1086 ff.

[2]) Compt. rend. Bd. 16, S. 456; auch im Journal für prakt. Chemie Bd. 29, S. 294.

hellrothes Pulver, welches nach dem Trocknen Wasser aus der Luft anzieht und damit zu einer durchsichtigen, granatrothen Masse zerfliesst. — Die wässrige Lösung wird durch Kali grün gefärbt, und erst beim Kochen gefällt. Ammoniak bewirkt darin keine Fällung.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali mit oxalsaurem Kali: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\KO\end{matrix}\right\}.2C_4O_6 + 2KO.C_4O_6 + 6HO$. Es entsteht, wenn man eine Lösung von zweifach oxalsaurem Kali mit überschüssigem Chromoxydhydrat anhaltend kocht, so lange noch davon aufgenommen wird, oder wenn man 1 At. (19 Thle.) zweifach chromsaures Kali in 5 bis 6 Thln. kochendem Wasser löst, in die siedende Lösung 7 At. (55 Thle.) krystallisirter Oxalsäure in kleinen Portionen einträgt, und nachdem die Kohlensäureentwickelung beendet ist, noch 2 At. (27 Thle.) neutrales oxalsaures Kali hinzufügt. Es schiesst aus der hinreichend concentrirten Lösung beim Erkalten an. Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle sind grosse, regelmässige, rhombische Prismen, welche durch Abstumpfung der stumpfen Kanten oft zu sechsseitigen Prismen werden. Dieselben erscheinen bei auffallendem Lichte schwarz, bei durchfallendem Lichte an dünnen Kanten tiefblau. Das Pulver der Krystalle ist grün. Es verliert bei 100° C. nur 5 At. Krystallwasser. Es bedarf zur Lösung 5 Thle. Wasser von 15° C. In Alkohol ist es unlöslich.

Oxalsaures Chromoxyd-Natron. Dieses Salz ist für sich noch nicht dargestellt, sondern nur in Doppelverbindung mit oxalsaurem Natron: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\NaO\end{matrix}\right\}.2C_4O_6 + 2NaO.C_4O_6 + 9HO$, bekannt. Letzteres Salz entsteht durch Sättigen einer kochenden Lösung von saurem oxalsaurem Natron mit Chromoxydhydrat, und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in sechsseitigen Tafeln oder rhombischen Säulen ab, welche im reflectirten Lichte schwarz, beim durchfallenden Lichte dunkelblau erscheinen. Es ist leicht löslich in Wasser, in Alkohol unlöslich.

Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\H_4NO\end{matrix}\right\}.2C_4O_6 + 8HO$, gleicht sehr der entsprechenden Kaliverbindung; es bildet granatrothe, sehr glänzende Krystalle, welche beim Erwärmen verwittern und dabei heller werden.

Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak mit oxalsaurem Ammoniak: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\H_4NO\end{matrix}\right\}.2C_4O_6 + 2H_4NO.C_4O_6 + 6HO$ (Mitscherlich), wird durch Sättigen von saurem oxalsaurem Ammoniak mit Chromoxydhydrat bei Siedhitze erhalten. Es setzt sich beim Verdunsten der Lösung in blauen Krystallblättchen ab, ist sehr leicht in Wasser (in $1^1/_3$ Thl. von 15°C.) löslich.

Oxalsaurer Chromoxyd-Baryt mit oxalsaurem Baryt: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\BaO\end{matrix}\right\}.2C_4O_6 + 2BaO.C_4O_6 + 18HO$, fällt beim Vermischen gleicher

Volumina der gesättigten Lösungen von dem blauen oxalsauren Chromoxyd-Ammoniakdoppelsalz und von Chlorbaryum nieder, und krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung dieses Niederschlags in seideglänzenden, dunkelvioletten Nadeln. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, aber in 30 Thln. kochendem Wasser löslich.

Die jenem Salz gleich zusammengesetzte Strontianverbindung ist ihm durchaus ähnlich.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk mit oxalsaurem Kalk: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\CaO\end{matrix}\right\} . 2C_4O_6 + 2CaO . C_4O_6 + 18HO$. Man erhält es am besten durch Kochen von oxalsaurem Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsaurem Kalk. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten ein violettes Magma ab; wird dasselbe auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, so hinterbleibt jenes Doppelsalz als rosenrothe, glänzende Krystallblättchen zurück, welche zu einer rosenrothen Haut eintrocknen. Es bedarf etwa 200 Thle. kaltes, viel weniger kochendes Wasser zur Lösung. Aus der siedendheiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten nicht wieder aus, sondern erst, wenn dieselbe zur Syrupconsistenz verdunstet ist. Geschieht das Abdampfen im Wasserbade, so hinterbleibt eine grüne, amorphe Masse, welche sich in sehr wenig Wasser löst. Aus dieser Lösung setzen sich dann wieder jene rothen Krystalle ab. — Beim Kochen mit viel Wasser zerfällt die Doppelverbindung theilweise in sich ausscheidenden oxalsauren Kalk und oxalsaures Chromoxyd.

Oxalsaure Chromoxyd-Magnesia: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\MgO\end{matrix}\right\} . 2C_4O_6 + xHO$. Setzt man Oxalsäure zu einer warmen Auflösung von chromsaurer Magnesia, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist, so fällt die Hälfte der Magnesia als oxalsaures Salz nieder, und man erhält eine violettrothe Lösung, welche, wenn sie sogleich filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, jenes Doppelsalz in kleinen, rothen Krystallen absetzt.

Wird aber die Lösung mit der gefällten oxalsauren Magnesia gekocht, so geht ein Theil davon wieder in Lösung, und aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich beim freiwilligen Verdunsten kleine, schön blaue Prismen ab, welche wahrscheinlich aus der Doppelverbindung jenes Salzes mit oxalsaurer Magnesia bestehen.

Oxalsaures Chromoxyd-Bleioxyd mit oxalsaurem Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\PbO\end{matrix}\right\} . 2C_4O_6 + 2PbO . C_4O_6 + 15HO$, fällt mit blaugrauer Farbe nieder, wenn die Lösung des ähnlich zusammengesetzten blauen Kalidoppelsalzes mit essigsaurem Blei versetzt wird. Es löst sich, frisch gefällt, in kochendem oxalsaurem Chromoxyd auf, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Die lufttrockne Verbindung verliert bei 100°C. nicht an Gewicht.

Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd mit oxalsaurem Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\AgO\end{matrix}\right\} . 2 C_4O_6 + 2 AgO . C_4O_6 + 9 HO$. Wird die Lösung des entsprechenden blauen Kalidoppelsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so setzt sich nach einiger Zeit jene Verbindung in kleinen, dunkelbraunen, glänzenden Krystallnadeln ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie grösser und besser ausgebildet. Es behält bei 120° C. noch 1 At. Wasser zurück, ist in 65 Thln. Wasser von 15° C., und in 9 Thln. siedendem Wasser löslich. Beim raschen Erhitzen zersetzt sich die Verbindung mit explosionsartiger Heftigkeit.

Oxalsaures Eisenoxydul: $2 FeO . C_4O_6 + 4 HO$, erhält man durch Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit dem gleichen Gewicht Oxalsäure, es fällt nach kurzer Zeit als citronengelbes Pulver nieder. Es bildet sich auch beim Auflösen von Eisen in wässriger Oxalsäure unter Wasserstoffgasentwickelung. Es löst sich in 4500 Thln. kaltem und 3800 Thln. siedendem Wasser. Wenn die Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd in Oxalsäure dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so erfolgt Reduction des Eisenoxyds, und oxalsaures Eisenoxydul scheidet sich in kleinen, glänzenden, citronengelben Krystallen ab.

Es ist in kaltem Wasser kaum, und auch nur wenig in kochendem Wasser löslich, selbst wenn dasselbe freie Oxalsäure enthält. Dagegen löst es sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

Das in den Braunkohlenlagern sich findende, Humboldtit genannte, meist derbe Mineral, ist oxalsaures Eisenoxydul mit 3 At. Wasser.

Oxalsaures Eisenoxydul-Kali: $\left.\begin{matrix}FeO\\KO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2 HO$. Das oxalsaure Eisenoxydul löst sich in beträchtlicher Menge und mit tief gelber Farbe in einer Lösung von oxalsaurem Kali auf. Alkohol fällt daraus das Doppelsalz in braunrothen, öligen Tropfen, welche nach 24 Stunden sich in eine hellgelbe Krystallmasse verwandeln, von obiger Zusammensetzung.

Oxalsaures Eisenoxyd scheidet sich beim Vermischen von Eisenchloridlösung mit überschüssigem oxalsaurem Kali langsam als citronengelbes Pulver ab. Es ist in Wasser sehr wenig löslich. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt, dabei geht Oxalsäure in Lösung, und es hinterbleibt ein ockergelbes, basisches Salz.

Es wird von wässriger Oxalsäure gelöst. Diese Lösung hält sich im Dunkeln selbst bei Siedhitze unverändert, im Sonnenlichte, langsamer bei zerstreutem Tageslichte färbt es sich grüngelb, und wird unter Ausgabe von Kohlensäure zu oxalsaurem Eisenoxydul reducirt, welches krystallinisch niederfällt.

Das oxalsaure Eisenoxyd erzeugt ganz ähnliche Doppelsalze, wie das oxalsaure Chromoxyd. Dieselben verhalten sich gegen das Sonnenlicht ebenso, wie vom oxalsauren Eisenoxyd angegeben ist.

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali mit oxalsaurem Kali: $\left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\KO\end{matrix}\right\} . 2\,C_4O_6 + 2\,KO . C_4O_6 + 6\,HO$, wird durch Erhitzen von wässrigem, saurem oxalsaurem Kali mit überschüssigem Eisenoxydhydrat in apfelgrüner Lösung erhalten, und krystallisirt daraus bei hinreichender Concentration in smaragdgrünen, schiefen rhombischen Prismen (Bussy), nach Graham in apfelgrünen Blättern, welche an der Luft verwittern. Es löst sich in 14 Thln. kaltem und 4 Thln. kochendem Wasser.

Das Natrondoppelsalz: $\left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\NaO\end{matrix}\right\} . 2\,C_4O_6 + 2\,NaO . C_4O_6 + 10\,HO$, wird wie die vorige Verbindung dargestellt, und bildet grosse, smaragdgrüne Krystalle. Bei 100° C. giebt es 4 At. Wasser aus, und behält 6 At. zurück (Graham).

Das Ammoniakdoppelsalz: $\left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\H_4NO\end{matrix}\right\} . 2\,C_4O_6 + 2\,H_4NO . C_4O_6 + 3\,HO$, krystallisirt aus der durch Kochen von saurem oxalsaurem Ammoniak mit Eisenoxydhydrat erhaltenen Lösung beim Erkalten in kleinen, smaragdgrünen Octaëdern mit rhombischer Basis. Es löst sich in 1,1 Thl. Wasser von 20° C. und in 0,8 Thln. siedendem Wasser.

Das Barytdoppelsalz: $\left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\BaO\end{matrix}\right\} . 2\,C_4O_6 + 2\,BaO . C_4O_6 + 7\,HO$ (oder + 12 HO), fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung des Ammoniakdoppelsalzes mit gesättigter Lösung von Chlorbaryum nieder, und setzt sich aus der heissen, wässrigen Lösung dieses Niederschlags in grüngelben, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist in 30 Thln. kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich.

Das Strontiandoppelsalz, welches mit 18 At. Wasser krystallisirt, ist dem vorigen ganz ähnlich.

Oxalsaures Manganoxydul: $2\,MnO . C_4O_6 + 5\,HO$, fällt beim Vermischen von Manganchlorür mit wässriger Oxalsäure alsbald als krystallinisches, schwach röthliches Pulver nieder, welches aus mikroskopischen, langen, in einander verfilzten Nadeln besteht. Es erfordert 2460 Thle. kaltes und 1250 Thle. siedendes Wasser zur Lösung. Die Lösung reagirt schwach sauer. Eine Spur von oxalsaurem Kali oder Ammoniak vermehrt die Löslichkeit ausserordentlich. Es verliert sein Krystallwasser bei anhaltendem Erhitzen auf 100° C. vollständig.

Oxalsaures Manganoxydul-Kali: $\left.\begin{matrix}MnO\\KO\end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 2\,HO$, entsteht durch Sättigen einer concentrirten, siedendheissen Lösung von oxalsaurem Kali mit oxalsaurem Manganoxydul, und setzt sich beim Stehen der heiss filtrirten Lösung in Krusten und Drusen ab.

Aehnliche Doppelsalze, welche die beiden einfachen Salze meist in variirenden Verhältnissen enthalten, bildet das oxalsaure Manganoxydul mit oxalsaurem Natron und Ammoniak (Souchay und Lenssen).

Oxalsaures Manganoxyd. Schüttelt man frisch gefälltes Mangansuperoxyd mit Oxalsäurelösung, so erhält man eine bräunliche Lösung von oxalsaurem Manganoxyd, welche schon in der Kälte rasch in Manganoxydulsalz und Kohlensäure zerfällt. Fügt man dieser Flüssigkeit sofort neutrales oxalsaures Kali hinzu, so färbt sie sich prächtig purpurroth von gebildetem

Oxalsaurem Manganoxyd-Kali. Man erhält dieses Doppelsalz am besten, wenn man 3 Thle. Oxalsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt, alsdann noch 4 Thle. Oxalsäure hinzufügt, und nun künstliches Mangansuperoxyd einträgt, bis die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt. Die Auflösung des Mangansuperoxyds erfolgt unter Aufbrausen von gebildeter Kohlensäure. Die nöthigenfalls durch Asbest zu filtrirende, schön purpurrothe Lösung ist gegen Licht so empfindlich, dass sie nur wenige Secunden dem hellen Tageslichte ausgesetzt zu werden braucht, um unter Aufbrausen sich sofort zu zerlegen. Auch muss ihre Temperatur unter 0° C. gehalten werden, wenn sie einigen Bestand haben soll. Es gelingt daher nicht, die Verbindung durch Verdunstung krystallisirt zu erhalten. Fügt man aber zu jener wässrigen Lösung absoluten Alkohol, wobei der Erwärmung, welche das Vermischen des Alkohols mit Wasser verursacht, durch Erkältung von Aussen sorgfältig vorzubeugen ist, so scheidet sich das oxalsaure Manganoxyd-Kali in prächtigen purpurrothen Nadeln ab, wahrscheinlich von ähnlicher Zusammensetzung, wie das oxalsaure Eisenoxyd-Kalidoppelsalz. Es ist nicht gelungen, diese Krystalle für die Analyse zu trocknen und zu wägen, denn ein Lichtstrahl genügt, die rothe Farbe in rein weiss zu verwandeln (Souchay und Lenssen).

Oxalsaures Uranoxydul: $2\,UO \cdot C_4O_6 + 6\,HO$, entsteht durch Fällen von Einfach-Chloruran mit Oxalsäure als grünweisser Niederschlag, welcher von etwa beigemengtem Oxydsalz durch Waschen mit kochendem Wasser zu befreien ist. Es lässt sich an der Luft trocknen und unverändert aufbewahren, verliert im Vacuum 4 At. Wasser.

Durch Kochen mit Oxalsäure verwandelt es sich, ohne sich aufzulösen, in ein saures Salz (Rammelsberg). Auch verbindet es sich nach demselben mit oxalsaurem Kali und oxalsaurem Ammoniak zu Doppelsalzen.

Oxalsaures Uranoxyd: $2\,[(U_2O_2)O] \cdot C_4O_6 + 6\,HO$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Uranoxyd und Oxalsäure in der Kälte als gelbes Pulver nieder, aus den heissen Lösungen setzt es sich als zähes Magma ab, welches allmälig krystallinisch wird. Es wird mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach sauer reagirt. Getrocknet ist es ein schwefelgelbes Pulver, in 125 Thln. Wasser von 14° C. und in 30 Thln. kochendem Wasser löslich. Leicht wird es von oxalsaurem Kali oder oxalsaurem Ammoniak gelöst, mit denen es Doppelsalze bildet. — Die wässrige Lösung erfährt unter dem Einfluss des Sonnenlichts rasch eine Zersetzung unter

Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Uranoxydulhydrat (s. S. 718). Das lufttrockne, 6 At. Wasser enthaltende Salz giebt davon bei 100° C. 4 Atome aus, nimmt sie aber an der Luft wieder auf. Die beiden letzten Wasseratome verliert es mit beginnender Zersetzung bei 300° C.

Oxalsaures Uranoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}(U_2O_2)O\\KO\end{matrix}\right\}.C_4O_6 + 3HO$ fällt aus der mit oxalsaurem Uranoxyd heiss gesättigten Lösung von oxalsaurem Kali beim Erkalten in grossen, citronengelben, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen nieder. In wässriger Lösung wird es durch das Sonnenlicht nicht zersetzt.

Das 8 At. Wasser enthaltende, ähnlich bereitete Ammoniakdoppelsalz krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in gelben, durchsichtigen Säulen (Peligot).

Oxalsaures Zinkoxyd: $2ZnO.C_4O_6 + 4HO$, fällt beim Vermischen eines löslichen Zinksalzes mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali als weisses, unkrystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver nieder; giebt über 100° C. alles Wasser aus.

Von oxalsaurem Kali und oxalsaurem Ammoniak wird es beim Kochen gelöst, und erzeugt damit krystallisirende Doppelsalze.

Oxalsaures Kobaltoxydul: $2CoO.C_4O_6 + 4HO$, setzt sich beim Vermischen eines löslichen Kobaltsalzes mit Oxalsäure als rosenrother Niederschlag ab, ist im kalten Wasser und wässriger Oxalsäure fast unlöslich. Wird das Salz in ausgekochtem, luftfreiem Wasser vertheilt, und dann mit Kalilauge versetzt, so entsteht ein blaues, basisches Salz: $2CoO.C_4O_6 + 4CoO.HO$.

Das oxalsaure Kobaltoxydul wird von Aetzammoniak, besonders von concentrirtem, schon in der Kälte, besser beim Erwärmen zu einer rothen Flüssigkeit gelöst, aus welcher sich beim Verdunsten an der Luft columbinrothe Blättchen, Nadeln und Warzen abscheiden, die sich in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kalilauge einen blauen Niederschlag.

Oxalsaures Kali und oxalsaures Ammoniak lösen das Kobaltsalz beim Erwärmen auf, und vereinigen sich damit zu krystallisirbaren Doppelsalzen.

Oxalsaures Nickeloxydul: $2NiO.C_4O_6 + 4HO$, fällt beim Vermischen löslicher Nickeloxydulsalze mit Oxalsäure in grünlichen Flocken nieder, ist in Wasser, selbst kochendem, wie auch in wässriger Oxalsäure sehr wenig löslich, löst sich aber in den löslichen oxalsauren Salzen, damit Doppelverbindungen bildend. Auch von Ammoniak wird es leicht zu einer violetten Flüssigkeit gelöst, welche beim Stehen an der Luft durch Abdunsten des Ammoniaks sich allmälig entfärbt, unter Abscheidung bläulich grüner Rinden, welche aus büschelförmig vereinigten zarten Nadeln bestehen, und eine durch die Formel $\left.\begin{matrix}NiO\\(H_3Ni)NO\end{matrix}\right\}.C_4O_6 + 6HO$ ausgesprochene Zusammensetzung haben. Diese Verbindung

ist in Wasser unlöslich, wird aber leicht wieder von wässrigem Ammoniak gelöst.

Oxalsaures Bleioxyd: $2\,PbO \cdot C_4O_6$, wird durch Fällen der löslichen Bleisalze mit Oxalsäure oder der oxalsauren Alkalien erhalten. Es ist ein weisses, in Wasser und Essigsäure unlösliches Pulver. Auch von Oxalsäure wird es wenig, leichter von Salpetersäure gelöst. Bei gelindem Erhitzen in einer Retorte zerfällt es in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Bleisuboxyd.

Das basische Salz: $2\,PbO \cdot C_4O_6 + 4\,PbO$, fällt beim Vermischen von oxalsaurem Ammoniak mit basisch essigsaurem Bleioxyd nieder. Es nimmt aus der Luft Kohlensäure auf.

Eine Doppelverbindung von oxalsaurem Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd: $2\,PbO \cdot C_4O_6 + 2\,(PbO \cdot NO_5) + 4\,HO$, entsteht durch Auflösen von oxalsaurem Bleioxyd in warmer, verdünnter Salpetersäure, oder durch Kochen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit oxalsaurem Bleioxyd. Sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in weissen, glänzenden Blättchen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich; von viel kochendem Wasser wird sie schnell in ihre Bestandtheile zerlegt.

Durch Kochen von basisch oxalsaurem Bleioxyd mit einer Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Bleioxyd in 2 Thln. Wasser entsteht ein basisches Doppelsalz.

Oxalsaures Kupferoxyd: $2\,CuO \cdot C_4O_6 + 2\,HO$ (bei 100° C.), fällt beim Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Oxalsäure mit grünlichblauer Farbe nieder. Es ist in Wasser und wässriger Oxalsäure unlöslich; warme, starke Salzsäure löst es vollständig mit gelber Farbe. Auch von Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak wird es ziemlich leicht mit tief blauer Farbe gelöst. Aus dieser Flüssigkeit setzt sich beim Verdunsten ein Salz in dunkel himmelblauen, platten, sechsseitigen Säulen ab, von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(H_3Cu)NO\\(H_3Cu)NO\end{matrix}\right\} \cdot C_4O_6 + 2\,HO$. Dasselbe verwittert an der Luft, unter Verlust von Wasser und Ammoniak.

Das oxalsaure Kupferoxyd vereinigt sich mit den oxalsauren Alkalien zu löslichen, krystallisirenden Doppelsalzen.

Oxalsaures Cadmiumoxyd: $2\,CdO \cdot C_4O_6 + 6\,HO$, wird aus concentrirter Chlorcadmiumlösung durch überschüssige Oxalsäure als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher aus mikroskopischen, klaren, tafelförmigen Krystallen besteht. Durch Kochen von kohlensaurem Cadmiumoxyd mit überschüssiger Oxalsäure erhält man es wasserfrei als weisses, amorphes Pulver. — Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich; es erfordert 13000 Thle. kaltes und 11000 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Von starken Mineralsäuren wird es gelöst.

Die oxalsauren Alkalien verbinden sich damit beim Erwärmen zu löslichen, krystallisirenden Doppelsalzen (Souchay und Lenssen).

Oxalsaures Quecksilberoxydul: $2 Hg_2 O . C_4 O_6$, wird durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit überschüssiger Oxalsäure als schwerer, weisser, aus mikroskopischen Kryställchen bestehender Niederschlag erhalten, ist in Wasser, selbst siedendem, so wie in Oxalsäure ganz unlöslich. Schon bei 110° C. zersetzt sich das Salz langsam in oxalsaures Queksilberoxyd und sich verflüchtigendes Quecksilber.

Das oxalsaure Quecksilberoxydul bildet mit den oxalsauren Alkalien keine Doppelsalze, und wird nicht von denselben gelöst. Beim Erwärmen mit diesen Salzen scheidet sich Quecksilber ab, unter Bildung von oxalsauren Quecksilberoxyddoppelsalzen.

Wird frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul bis zur bleibenden alkalischen Reaction mit verdünntem Ammoniak versetzt, so entsteht ein grauschwarzes, Ammoniak enthaltendes Pulver von sehr variirender Zusammensetzung.

Oxalsaures Quecksilberoxyd: $2 HgO . C_4 O_6$, fällt mit schneeweisser Farbe beim Vermischen von stark überschüssiger Oxalsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nieder. Wenn man die Oxalsäure umgekehrt in salpetersaures Quecksilberoxyd giesst, und nicht im Ueberschuss anwendet, so bleibt das Salz mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd verunreinigt. Es entsteht auch durch längeres Digeriren von gelbem Quecksilberoxyd mit Oxalsäure. Es ist ein weisses, schweres, amorphes, Lackmus röthendes, beim Trocknen am Lichte leicht gelblich werdendes Pulver, in kaltem Wasser und in Oxalsäure unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig, leicht in Salzsäure löslich. — Wird das Salz im Oelbade vorsichtig bis 162° C. erhitzt, so verzischt es ziemlich heftig, und zerlegt sich dabei in Kohlensäure und weisses oxalsaures Quecksilberoxydul. Beim starken Reiben oder durch einen Schlag explodirt das trockne Salz mit heftigem Knall.

Wird oxalsaures Queeksilberoxyd im Ueberschuss mit Salmiaklösung, welche es, wie überhaupt die Ammoniaksalze in ziemlicher Menge löst, zum Sieden erhitzt, so tritt heftige Entwickelung von Kohlensäure ein, und es scheidet sich Quecksilberchlorür aus.

Das oxalsaure Quecksilberoxyd wird nicht von oxalsaurem Natron, dagegen von concentrirter heisser Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes gelöst, mit denen es sich zu krystallisirbaren, durch Wasser sich zerlegenden Doppelsalzen vereinigt.

Oxalsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_4 O_6$, ist ein weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser äusserst wenig, in heissem Wasser etwas mehr löslich. Auch von verdünnter Salpetersäure wird es selbst beim Erwärmen nur in geringer Menge, leicht aber von concentrirter Säure aufgelöst. Es beginnt bei 110° C. sich zu zersetzen. Bei raschem, starkem Erhitzen zerlegt es sich unter Detonation. — Es bildet mit den oxalsauren Alkalien keine Doppelsalze. Von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak wird es gelöst. Leitet man über trocknes oxalsaures Silberoxyd Ammoniakgas, so wird dasselbe

davon unter Wärmeentwickelung begierig verschluckt, wobei das Salz schwammartig aufschwillt. Diese in Wasser leicht lösliche Verbindung besteht aus oxalsaurem Silberoxyd und 4 At. Ammoniak.

Oxalsaures Zinnoxydul: $3(2\,SnO \cdot C_4O_6) + 2\,HO$, fällt beim Vermischen von Zinnchlorür mit Oxalsäure als weisses, krystallinisches Pulver nieder, ist luftbeständig, in Wasser und Oxalsäure sehr wenig löslich, hält bei 180° C. noch sein Krystallwasser zurück.

Das frisch gefällte Salz wird von concentrirten heissen Lösungen der oxalsauren Alkalien aufgenommen, und verbindet sich damit zu krystallisirenden Doppelsalzen. Das Kalidoppelsalz verträgt Umkrystallisiren aus Wasser, ohne sich zu zersetzen, das Ammoniakdoppelsalz wird aus der wässrigen Lösung am besten durch Alkohol gefällt, und krystallisirt dann in verwitternden, sternförmig gruppirten Nadeln (Hausmann und Löwenthal).

Oxalsaures Zinnoxyd. Frisch gefälltes Zinnoxydhydrat löst sich in warmer Oxalsäure leicht auf. Die nicht ganz gesättigte Lösung färbt sich im Sonnenlichte blau, wird aber im Dunkeln wieder farblos, und liefert nach dem Eindampfen glänzendweisse Blättchen mit variabeln Mengen Zinnoxyd. Die Verbindung wird durch öfteres Umkrystallisiren immer ärmer daran, und zuletzt krystallisirt reine Oxalsäure heraus.

Die mit Zinnoxyd gesättigte Salzlösung giebt beim Eindampfen keine Krystalle, sondern eine farblose Gallerte, welche zu gummiartigen Stückchen austrocknet. Die Lösung dieses Salzes giebt mit verschiedenen Salzen und Säuren weisse Niederschläge. Der durch Salmiak und durch kalte Salpetersäure erzeugte Niederschlag ist ein basisches Salz von der Zusammensetzung: $12\,SnO_2 + C_4O_6 + 12\,HO$ (Hausmann und Löwenthal).

Oxalsaures Wismuthoxyd: $2\,BiO_3 \,.\, 3\,C_4O_6 + 15\,HO$, fällt beim Eintragen einer klaren Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in gesättigte Oxalsäurelösung als blendend weisser, krystallinischer Niederschlag zu Boden, ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich bei längerer Berührung mit demselben in Oxalsäure und basisches Salz. Es wird von warmer Salpetersäure gelöst. Die lufttrockne Verbindung verliert bei 100° C. 13 At. Wasser und färbt sich röthlich-violett. In höherer Temperatur erfolgt Zersetzung.

Von heisser, concentrirter Lösung des oxalsauren Kalis wird es gelöst, und aus der fast gesättigten, heiss filtrirten Lösung krystallisirt ein Doppelsalz aus von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}BiO_3\\3\,KO\end{matrix}\right\} . 3\,C_4O_6 + 2\,(2\,KO.C_4O_6) + 24\,HO$. Aus der Mutterlauge erhält man ein anderes Doppelsalz mit der doppelten Menge oxalsauren Kalis.

Eine ähnliche Doppelverbindung: $\left.\begin{matrix}BiO_3\\3\,H_4NO\end{matrix}\right\} . 3\,C_4O_6 + 6\,(2\,H_4NO.C_4O_6) + 24\,HO$, liefert es mit oxalsaurem Ammoniak.

Basisch oxalsaures Wismuthoxyd: $2\,BiO_3 \,.\, C_4O_6 + 3\,HO$

(Heintz), entsteht durch so lange wiederholtes Auskochen des neutralen Salzes mit Wasser, bis dasselbe aufhört sauer zu reagiren. Es ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich und unveränderlich, in Essigsäure und Oxalsäure schwer löslich, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich.

Oxalsaures Antimonoxyd. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt. Bringt man in eine kalt gesättigte Oxalsäurelösung eine salzsaure Lösung von Antimonchlorür, und lässt die klare Mischung 24 Stunden stehen, so scheidet sich ein basisches Salz: $Sb_2O_3 . C_4O_6 + 2 HO$, als körniger Niederschlag aus.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix} Sb_2O_3 \\ 3 KO \end{matrix}\right\} . 3 C_4O_6 + 12 HO$, erhält man durch Eintragen von auf nassem Wege dargestelltem Antimonoxyd in eine ziemlich concentrirte Lösung von saurem oxalsaurem Kali; es setzt sich aus dem heissen Filtrat nach einigen Stunden in warzenförmigen Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop als klare, büschelartig in einander verwachsene Säulen erscheinen. Es ist in Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich, reagirt sauer. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt basisch oxalsaures Antimonoxyd nieder. Es verliert bei 100° C. die Hälfte seines Krystallwassers.

Das auf gleiche Weise dargestellte Natrondoppelsalz hat die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} Sb_2O_3 \\ 3 NaO \end{matrix}\right\} . 3 C_4O_6 + 2 NaO . C_4O_6 + 20 HO$. — Das mit 4 At. Wasser krystallisirende Ammoniakdoppelsalz ist im Uebrigen dem Kalidoppelsalz analog zusammengesetzt.

Oxalsaures Arsenigsäure-Kali: $\left.\begin{matrix} AsO_3 \\ 3 KO \end{matrix}\right\} . 3 C_4O_6 + 6 HO$, entsteht nach Souchay und Lenssen durch Auflösen von fein gepulverter arseniger Säure in concentrirter siedender Lösung von saurem oxalsaurem Kali; es setzt sich beim Erkalten in schönen, harten, glasglänzenden Krystallen ab.

Oxalsaures Platinoxydul-Natron: $\left.\begin{matrix} PtO \\ NaO \end{matrix}\right\} . C_4O_6 + 4 HO$, entsteht durch Behandlung von Platinoxyd-Natron mit Oxalsäure, wobei das Platinoxyd unter Aufbrausen von gebildeter Kohlensäure zu Platinoxydul reducirt wird. Die entstandene Flüssigkeit ist anfangs roth, färbt sich dann nach und nach violett, und nachher tief indigblau. Zuletzt scheidet sich jene Verbindung in dunkel kupferrothen Nadeln ab. Dieses Salz hält sich an der Luft unverändert, so lange es noch mit Wasser in Berührung ist. Es verpufft beim Erhitzen, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mit grünlicher Farbe löslich. Beim Eindampfen färbt sich die Lösung tief blau. Salzsäure entfärbt sie sogleich (Souchay und Lenssen).

Die Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden der Alkoholradikale finden sich an den betreffenden Stellen unter den Verbindungen der letzteren beschrieben.

Oxaminsäure.

Zusammensetzung: $HO \cdot C_4H_2NO_5 = HO \cdot \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right], (H_2N)O$.

Sie ist ein Derivat der Oxalsäure und enthält eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome derselben durch 1 At. Amid substituirt; sie ist daher einbasisch. — Sie wurde 1842 von Balard entdeckt.

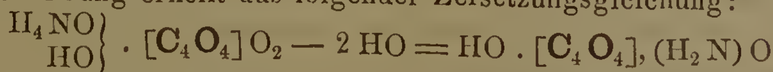
Die Oxaminsäure [1]) ist ein weisses, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Pulver, welches bei langsamer Abscheidung aus mikroskopischen, kurzen, zusammengehäuften Krystallen besteht, von saurem, hintennach zusammenziehendem Geschmack. — Ein Theil Oxaminsäure erfordert 58 Thle. Wasser von 18° C., und 71 Thle. Wasser von 14° C. zur Lösung. In gewöhnlichem Alkohol ist sie noch viel weniger löslich, in absolutem Alkohol fast, in Aether ganz unlöslich. Durch kochendes Wasser wird sie zersetzt. Sie ist nicht flüchtig.

Nach Balard gewinnt man die Oxaminsäure durch Erhitzen von getrocknetem saurem oxalsaurem Ammoniak in einem passenden Gefässe auf 220° bis 230° C., am besten in einem Oelbade unter öfterem Umrühren, bis die Masse teigartig geschmolzen ist. Dieselbe bläht sich in Folge reichlicher Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd stark auf, während gleichzeitig Ameisensäure und etwas Oxamid sich verflüchtigen. Sie wird auf jener Temperatur so lange erhalten, bis das Aufblähen nachlässt, und sie anfängt sich gelb zu färben. Bei noch längerem Erhitzen würde das Product eine weiter gehende Zersetzung erleiden, welche sich durch Bildung von Cyanammonium und kohlensaurem Ammoniak zu erkennen giebt.

Der grösstentheils aus Oxaminsäure bestehende Rückstand, eine poröse, leichte, schwach gelblich gefärbte Masse, wird mit vielem Wasser digerirt, welches mit Hinterlassung von Oxamid die Oxaminsäure auflöst. Beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure scheidet sich dieselbe pulverförmig ab. Durch Auflösen in Ammoniak und Vermischen der heiss gesättigten Lösung mit Schwefelsäure erhält man sie als weisses Pulver leicht rein.

Zweckmässiger gewinnt man die reine Oxaminsäure aus der beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Ammoniak hinterbleibenden Masse durch Auflösen in Ammoniak, Entfärben der Lösung durch Thierkohle, und Fällen mit Schwefelsäure.

Ihre Bildung erhellt aus folgender Zersetzungsgleichung:

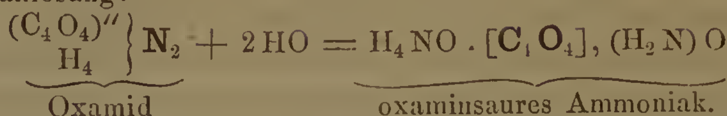


$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot [C_4O_4]O_2}_{\text{saures oxalsaures Ammoniak}} - 2\,HO = \underbrace{HO \cdot [C_4O_4], (H_2N)O}_{\text{Oxaminsäure.}}$$

Nach Toussaint erhält man reines oxaminsaures Ammoniak sehr

[1]) Balard, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 4. S. 93; auch in Annalen der Chemie Bd. 42, S. 196. — Toussaint, Annalen der Chemie Bd. 120, S. 237. — Engström, Journal für prakt. Chemie Bd. 68, S. 433. — Bacaloglio, daselbst Bd. 81, S. 379.

leicht und in grosser Menge durch Kochen von Oxamid mit wässriger Ammoniaklösung:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4O_4)'' \\ H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Oxamid}} + 2\,HO = \underbrace{H_4NO\,.\,[C_4O_4],\,(H_2N)\,O}_{\text{oxaminsaures Ammoniak.}}$$

Man kann dazu unmittelbar das aus Oxaläther und einer gesättigten Lösung desselben in Alkohol bestehende rohe Destillat verwenden, wie es bei der Darstellung des Oxaläthers übergeht. Dasselbe wird mit so viel Wasser verdünnt, bis der Oxaläther ausgeschieden ist, dann mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak vermischt und einige Zeit damit sich überlassen. Der krystallinische Niederschlag von Oxamid wird nebst der darüber stehenden Flüssigkeit in einer geräumigen Porzellanschale mit viel Wasser versetzt und längere Zeit stark damit gekocht, wobei durch öfter erneuertem Zusatz von Ammoniak Sorge zu tragen ist, dass die Flüssigkeit immer alkalisch reagirt. Das Oxamid geht dann allmälig in Lösung, und es setzen sich bald Krystallkrusten von oxaminsaurem Ammoniak oberhalb der Flüssigkeit an den Wänden der Schale ab. Wenn beim Erkalten kein Oxamid sich mehr ausscheidet, sondern statt dessen feine zu Drusen vereinigte Prismen des Ammoniaksalzes erscheinen, so wird die Lösung kochend heiss filtrirt und hernach so weit eingedampft, dass beim Erkalten ein Theil des Ammoniaksalzes auskrystallisirt. Man lässt darauf die erkaltete Mutterlauge von dem krystallisirten Salz abtropfen, versetzt sie mit starker Salzsäure und lässt 12 Stunden lang stehen. Während dieser Zeit hat sich die Oxaminsäure als weisses Pulver abgeschieden. Es ist nicht rathsam, jene Zeit zu überschreiten, weil später auch saures oxalsaures Ammoniak sich abzuscheiden beginnt. Jenes auskrystallisirte, wieder in wenig Wasser gelöste Ammoniaksalz wird auf gleiche Weise zerlegt.

Um die durch Salzsäure gefällte Oxaminsäure zu reinigen, wäscht man sie auf einem Filter mit wenig möglichst kaltem Wasser aus, und trocknet hernach bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier. Erst wenn sie so ganz lufttrocken geworden ist, darf man sie, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, im Wasserbade vollends trocknen.

Verwandlungen der Oxaminsäure. Beim Erhitzen auf 173° C. beginnt sie unter Aufblähen und theilweiser Zersetzung zu einer dickflüssigen Masse zu schmelzen. Die Zersetzungsproducte sind Wasser, Oxamid und Ameisensäure. Bei 230° C. zerlegt sie sich in kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und einen rothgelben, bitter schmeckenden, in Wasser unlöslichen Körper.

Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung verwandelt sie sich ziemlich rasch unter Aufnahme von Wasser in saures oxalsaures Ammoniak. Auch die fixen Alkalien und alkalischen Erden zerlegen sie beim Kochen leicht in oxalsaures Salz und Ammoniak. — Dieselbe Zersetzung bewirken in der Wärme verdünnte und concentrirte Säuren. — Nur mit Ammoniak lässt sie sich unverändert zum Sieden erhitzen.

Oxaminsaure Salze. Die Oxaminsäure ist eine einbasische Säure und bildet mit fast allen Basen in Wasser lösliche, zum Theil schwer lösliche Salze. In der verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes bewirken Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Fällungen, wodurch sich die Oxaminsäure von der Oxalsäure unterscheidet und trennen lässt. In concentrirter Lösung des Ammoniaksalzes entstehen beim Vermischen mit jenen beiden Salzen krystallinische, in kochendem Wasser sich wieder lösende Niederschläge.

Oxaminsaures Kali: $KO . (C_4O_4) H_2NO + 2 HO$, bildet sich beim Erhitzen des Doppelsalzes von oxalsaurem Kali-Ammoniumoxyd. Die Krystalle, welche bei 225° C. noch weiss und fest sind, fangen bei 230° C. an zusammenzubacken, und werden weich. Man erhält die Masse auf dieser Temperatur unter beständigem Umrühren und zeitweiligem Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks so lange, bis sie wieder fest geworden ist. Sie löst sich hernach leicht und fast vollständig mit schwach brauner Farbe in Wasser. Bei Anwendung nicht zu grosser Mengen jenes oxalsauren Doppelsalzes ist das so bereitete oxaminsaure Kali frei von Oxalsäure. Wenn es oxalsaures Salz beigemengt enthält, verwandelt man es am besten durch doppelte Zersetzung in Barytsalz, und bereitet daraus das Kalisalz durch genaue Zersetzung mit schwefelsaurem Kali.

Das oxaminsaure Kali krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser ausgeben. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger löslich (Engström).

Oxaminsaures Natron: $NaO . (C_4 O_4) H_2 NO + HO$, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Natron dargestellt, krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in Gruppen von vierseitigen, mikroskopischen Nadeln, welche leicht verwittern. Aus heisser Lösung krystallisirt ein Salz, welches auf 2 At. oxalminsaures Natron 3 At. Wasser enthält.

Oxaminsaures Ammoniak: $H_4NO . (C_4O_4) H_2 NO$, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus warmer Lösung in vierseitigen, sternförmig gruppirten Prismen, welche beim Erhitzen über 100° C. Ammoniak und ein weisses Sublimat ausgeben, mit Hinterlassung eines sehr leicht löslichen, manchmal gelblich gefärbten Salzes. Aus kalter Lösung krystallisirt ein körniges Salz mit 3 At. Wasser.

Oxaminsaurer Baryt: $BaO . (C_4 O_4) H_2 NO + 3 HO$, fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum krystallinisch nieder. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in vierseitigen luftbeständigen Prismen, welche bei 210° C. ihr Krystallwasser ausgeben. Es ist schwer löslich in Wasser, und bedarf davon 537 Thle. bei 13° C. und 25,6 Thle. siedendes Wasser.

Oxaminsaurer Kalk: $CaO . (C_4 O_4) H_2 NO + 4 HO$. Durch Sättigen der Oxaminsäure mit Kalkhydrat, bei Gegenwart von viel Wasser, in gelinder Wärme und Verdunsten der Lösung erhält man es in mikro-

skopischen, quadratischen Krystallen. Dieselbe Zusammensetzung hat das aus oxaminsaurem Ammoniak durch Chlorcalcium gefällte Salz. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und braucht davon 638 Thle. bei 13° C., von kochendem Wasser nur 24,6 Thle. zur Lösung. — Das Salz ist luftbeständig; es verliert sein Krystallwasser fast vollständig bei 100° C.

Oxaminsaure Magnesia: $MgO \cdot (C_4 O_4) H_2 NO + 3 HO$, wird durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz dargestellt; es scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in kleinen, aus äusserst feinen Nadeln bestehenden Körnern ab. Es löst sich in 54,7 Thln. Wasser von 14° C. und 5 Thln. kochendem Wasser; verliert sein Krystallwasser vollständig bei 100° C.

Oxaminsaures Nickeloxydul: $Ni O \cdot (C_4 O_4) H_2 NO + HO$, scheidet sich beim Vermischen sehr concentrirter, heisser Lösungen von oxaminsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Nickeloxydul als grünlich-weisses, körniges, in heissem Wasser schwer lösliches Pulver ab.

Oxaminsaures Eisenoxydul: $Fe O \cdot (C_4 O_4) H_2 NO + HO$, ist ein schön gelb gefärbtes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Eisenvitriollösung nieder.

Oxaminsaures Bleioxyd: $Pb O \cdot (C_4 O_4) H_2 NO + HO$, durch Fällen des Ammoniaksalzes in der Kälte mit essigsaurem Bleioxyd erhalten, ist ein weisser krystallinischer, in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leichter löslicher Niederschlag; verliert sein Krystallwasser bei 100° C. Die wässrige Lösung reagirt sauer.

Basisch-oxaminsaures Bleioxyd: $Pb O \cdot (C_4 O_4) H_2 NO + Pb O$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd erhalten, ist in Wasser unlöslich.

Oxaminsaures Kupferoxyd: $Cu O \cdot (C_4 O_4) H_2 NO + HO$, ist ein blaues, körniges Pulver, in Wasser und Salpetersäure wenig löslich, in Salzsäure leichter löslich. Es schlägt sich nicht sofort beim Vermischen der verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes mit mässig concentrirter Lösung von Kupfervitriol nieder; aber beim Kochen dieser Mischung scheidet es sich zum grössten Theile aus.

Oxaminsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2 O \cdot (C_4 O_4) H_2 NO$ (Toussaint) und oxaminsaures Quecksilberoxyd sind weisse, in Wasser fast ganz unlösliche Niederschläge.

Oxaminsaures Silberoxyd: $Ag O \cdot (C_4 O_4) H_2 NO$, fällt beim Vermischen von oxaminsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd als durchsichtiges, gallertartiges Magma nieder, welches bald undurchsichtig wird. Dasselbe löst sich beim Erhitzen mit der Mutterlauge auf, und setzt sich beim Erkalten wieder in weissen, seideglänzenden Nadeln ab. Diese Krystalle schwärzen sich am Lichte und beim Erhitzen auf 150° C.

Die Verbindungen der Oxaminsäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd und Amyloxyd sind bereits Bd. I, S. 175, 260 und 315 beschrieben.

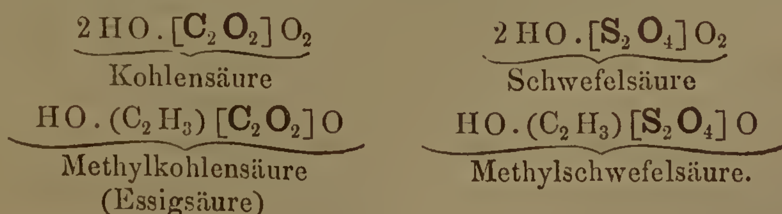
Organische Derivate der Schwefelsäuren.

Von den organischen Schwefelverbindungen ist eine Classe bereits abgehandelt, nämlich die Verbindungen des Schwefels mit den Alkohol- und Säureradicalen, welche nach Art des Einfach- und Zweifach-Schwefeläthyls, des Aethylsulfhydrats und Aethylrhodanürs, der Thiacetsäure u. a. m., das Aethyl und Acetoxyl, resp. die analogen Radicale, mit dem einatomigen einfachen oder, vielleicht richtiger, mit dem zweiatomigen Doppel-Atom Schwefel verbunden enthalten. Gleichfalls sind diejenigen Verbindungen schon ausführlich beschrieben, welche, wie die Aetherschwefelsäure, das schwefelsaure Aethyloxyd, schwefligsaure Aethyloxyd und die Xanthogensäure, die unorganischen Säuren: Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefelkohlenstoff, als solche unverändert enthalten, welchen Verbindungen noch die von der Zusammensetzung der ätherschwefligen Säure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}\cdot S_2O_4$, anzureihen sind, wenn solche dargestellt sein werden.

Von diesen schwefelsauren und schwefligsauren organischen Verbindungen sind durchaus verschieden die (zum Theil damit isomeren) Körper, welche zu der Schwefelsäure und schwefligen Säure in der nämlichen Beziehung stehen, wie die fetten und aromatischen Säuren, die Aldehyde, Acetone und Alkohole zur Kohlensäure, welche also Derivate derselben sind, und ein oder mehrere Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten.

Unsere Kenntnisse der organischen Schwefelverbindungen dieser Art sind im Vergleich mit den Erfahrungen, welche über die Derivate der Kohlensäure gesammelt sind, noch sehr lückenhaft. Von den Abkömmlingen der schwefligen Säure sind sogar überhaupt erst einzelne wenige dargestellt.

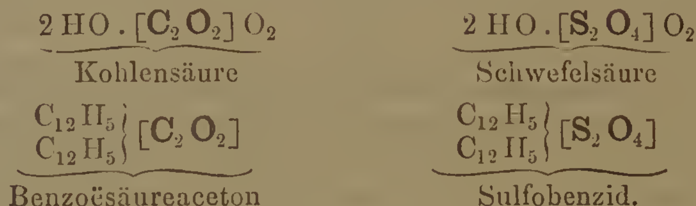
Die einfachsten Derivate der Schwefelsäure: $2\,HO\,.\,[\mathbf{S_2\,O_4}]\,O_2$, sind diejenigen einbasischen Säuren, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical substituirt enthalten, und welche also zur Schwefelsäure in derselben Relation stehen, wie z. B. die Essigsäure zur Kohlensäure:



$\underbrace{2\,HO\,.\,[\mathbf{C_2\,O_2}]\,O_2}$ Kohlensäure — $\underbrace{2\,HO\,.\,[\mathbf{S_2\,O_4}]\,O_2}$ Schwefelsäure

$\underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)\,[\mathbf{C_2\,O_2}]\,O}$ Methylkohlensäure (Essigsäure) — $\underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)\,[\mathbf{S_2\,O_4}]\,O}$ Methylschwefelsäure.

Aus der Körperclasse, welche durch Austausch beider extraradicaler Sauerstoffatome der Schwefelsäure gegen eben so viele Alkoholradicale resultirt, deren Glieder also zur Schwefelsäure in gleicher Beziehung stehen, wie die Acetone zur Kohlensäure, sind zur Zeit bloss einige wenige Verbindungen bekannt. Dahin gehört das dem Benzoësäureaceton entsprechende Sulfobenzid:



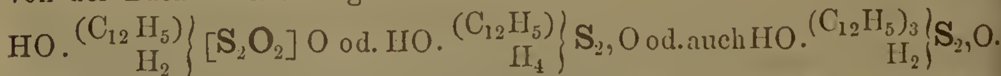
$$\underbrace{2\,HO\,.\,[C_2O_2]\,O_2}_{\text{Kohlensäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,[S_2O_4]\,O_2}_{\text{Schwefelsäure}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzoësäureaceton}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]}_{\text{Sulfobenzid.}}$$

Dass der eine wie der andere Körper keine sauren Eigenschaften besitzt, hat seinen natürlichen Grund darin, dass beide keinen Sauerstoff mehr ausserhalb des Radicals enthalten.

Ohne Zweifel existiren unter den Derivaten der Schwefelsäure auch solche, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical und das zweite durch Wasserstoff substituirt enthalten, welche also den Aldehyden entsprechen, z. B. die dem Benzoësäurealdehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, correspondirende Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$; es ist indess bis jetzt noch nicht gelungen, irgend eine organische Schwefelverbindung dieser Art darzustellen. Es lag nahe zu vermuthen, dass das betreffende Säurechlorid, z. B. der Körper $(C_{12}H_5)\,[S_2O_4]\,Cl$, bei Behandlung mit Wasserstoff im Status nascens das Chlor gegen Wasserstoff austauschen werde. Auch findet unter Umständen eine Reduction Statt, aber man hat dieselbe noch nicht auf jene einfache Substitution beschränken können, und statt des erwarteten aldehydartigen Körpers immer die Verbindung des im Säurechlorid vorhandenen Alkoholradicals mit 2 Atomen Schwefel oder das betreffende Sulfhydrat erhalten.

Eben so wenig, wie solche aldehydartige Derivate der Schwefelsäure, kennt man die zugehörigen alkoholartigen Verbindungen, etwa von der Zusammensetzung:

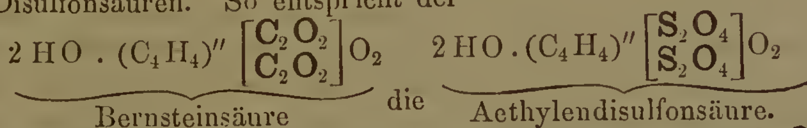


$$HO\,.\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}[S_2O_2]\,O \text{ od. } HO\,.\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\H_4\end{matrix}\right\}S_2,O \text{ od. auch } HO\,.\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2,O.$$

Ferner sind noch keine Abkömmlinge der Schwefelsäure dargestellt, welche nach Art der Glycole die intraradicalen Sauerstoffatome durch Alkoholradicale resp. Wasserstoff substituirt enthalten, und die also etwa so, wie die Formel: $S_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\,.\,2\,HO$, ausspricht, zusammengesetzt sind. Es unterliegt übrigens wohl keinem Zweifel, dass alle diese noch unbekannten organischen Derivate der Schwefelsäure, welche sich den Aldehyden, Alkoholen und Glycolen vergleichen lassen, sämmtlich existiren und darstellbar sind, und es ist zu hoffen, dass, wie es in neuerer Zeit

gelungen ist, die fetten und aromatischen Säuren in ihre Aldehyde und diese weiter in die zugehörenden Alkohole umzuwandeln, man demnächst auch eine Methode auffinden wird, in den einbasischen organischen Schwefelsäuren weitere Sauerstoffatome gegen Wasserstoff auszutauschen.

In derselben Weise, wie aus einem Doppelatom Kohlensäure durch Substitution von zwei der vier extraradicalen Sauerstoffatomen durch ein zweiatomiges Radical zweibasische Dicarbonsäuren hervorgehen, entstehen aus einem Doppelatom Schwefelsäure ähnliche constituirte zweibasische Disulfonsäuren. So entspricht der



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} \quad \text{die} \quad \underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2}_{\text{Aethylendisulfonsäure.}}$$

Es können sogar das zweiatomige Kohlensäureradical: $[C_2O_2]$ und das zweiatomige Schwefelsäureradical: $[S_2O_4]$, einander so ergänzen, dass beide zugleich neben einander fungiren, wie in der zweibasischen Essigschwefelsäure: $2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2$, und der dreibasischen Bernsteinschwefelsäure: $3\,HO\,.\,(C_4H_3)'''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_3$. Dreibasische, von 3 At. Schwefelsäure derivirende organische Schwefelsäuren sind bis jetzt noch nicht dargestellt. Dass solche, den dreibasischen Carbonsäuren entsprechende Verbindungen, z. B. eine Säure von der Zusammensetzung: $3\,HO\,.\,(C_4H_3)'''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_3$ existiren, lässt sich mit Bestimmtheit voraussagen.

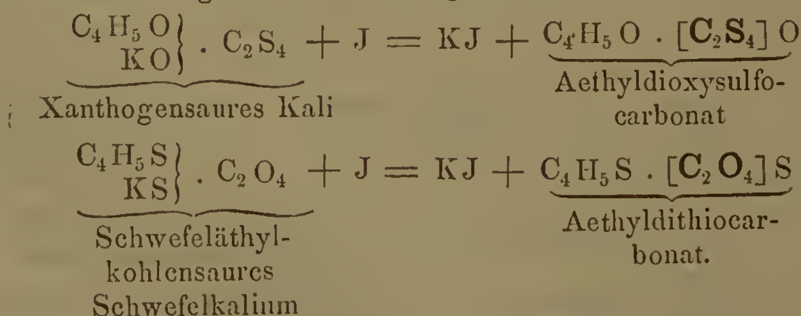
Die organischen Derivate der schwefligen Säure, deren bis jetzt erst zwei bekannt sind, nämlich die methylschweflige Säure und die phenylschweflige Säure, stehen zu der zweibasischen schwefligen Säure: $2\,HO\,.\,[S_2O_2]\,O_2$, in der nämlichen Beziehung, wie die Methyl- und Benzylschwefelsäure zur Schwefelsäure, d. h. sie enthalten eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der schwefligen Säure durch Alkoholradicale substituirt, und werden damit zu einbasischen Säuren: $HO\,.\,(C_2H_3)\,[S_2O_2]\,O$ (methylschweflige Säure), $HO\,.\,(C_{12}H_5)\,[S_2O_2]\,O$ (phenylschweflige Säure).

Man wird gewiss auch noch den Disulfonsäuren correspondirende zweibasische Derivate der schwefligen Säure darstellen lernen, welche das Doppelradical $\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}$ enthalten, z. B. eine Säure von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2$, ferner ähnlich constituirte Säuren mit dem gemischten Doppelradical: $\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}$, z. B. $2\,HO\,.\,(C_2H_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2$

und mit dem gemischten Doppelradical: $\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_2 \end{bmatrix}$. Zu der Classe der letzteren Säuren gehört vielleicht die von Hesse Disulfodichlorsalicylsäure genannte Säure: $2\,HO \,.\, C_{12}\,H_2\,Cl_2\,S_4\,O_{12}$, deren Ammoniaksalz er durch Auflösen von Chloranil in saurem schwefligsaurem Ammoniak erhalten hat. Dieselbe lässt sich nach der Formel: $2\,HO \,.\, (C_{12}\,[H_2\,Cl_2]\,O_4) \begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_2 \end{bmatrix} O_2$ zusammengesetzt betrachten.

Wir machen bei den Schwefelsäuren die merkwürdige Wahrnehmung, dass die sauerstoffärmeren Säuren, im wasserfreien Zustande gedacht, jedesmal als Radicale der nächsten sauerstoffreicheren Verbindungen fungiren; so ist die unterschweflige Säure: $S_2\,O_2$, das Radical der schwefligen Säure $[S_2O_2]\,O_2$, und letztere: $S_2\,O_4$, wieder das Radical der Schwefelsäure. Diese Wahrnehmung regt die Frage an, ob nicht in gleichem Sinne auch die Schwefelsäure: $S_2\,O_6$ fähig sein möchte, das Radical zu einer noch sauerstoffreicheren Schwefelsäure etwa von der Zusammensetzung $HO \,.\, [S_2O_6]\,O$ abzugeben, und ob von einer solchen Säure nicht auch organische Derivate darzustellen seien.

Was die Möglichkeit der Existenz einer Säure betrifft, welche sauerstoffreicher ist als die Schwefelsäure, so kann dieselbe gewiss nicht in Abrede gestellt werden, zumal da die Erfahrung vorliegt, dass auch der Kohlenstoff, den man allgemein als höchstens vieratomig annimmt, noch ein Atom Sauerstoff mehr, über die vier Atome Sauerstoff der Kohlensäure oder über die vier Atome Schwefel des Schwefelkohlenstoffs hinaus, bindet. Wir kennen zwei Körper, welche Verbindungen des fünfatomigen Kohlenstoffs enthalten; es sind die Bd. I, S. 219 u. 221 unter den Namen „Aethyldioxysulfocarbonat" und „Aethyldithiocarbonat" beschriebenen Aetherarten, von denen die erstere 1 At. Aethyloxyd in Verbindung mit der einbasischen Säure $[C_2S_4]\,O$, die andere 1 At. Schwefeläthyl in Verbindung mit der gleichfalls einbasischen Säure $[C_2\,O_4]\,S$ enthält. Die Entstehung dieser sehr unbeständigen Aetherarten ist im Sinne folgender Gleichungen leicht zu interpretiren:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ KO \end{matrix}\right\} . C_2S_4}_{\text{Xanthogensaures Kali}} + J = KJ + \underbrace{C_4H_5O \,.\, [C_2S_4]\,O}_{\text{Aethyldioxysulfocarbonat}}$$

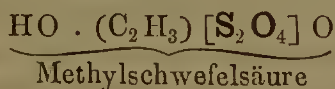
$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5S \\ KS \end{matrix}\right\} . C_2O_4}_{\text{Schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium}} + J = KJ + \underbrace{C_4H_5S \,.\, [C_2\,O_4]\,S}_{\text{Aethyldithiocarbonat.}}$$

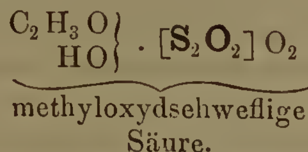
Vielleicht gelingt es, auf ganz gleiche Weise, aus einem passenden ätherschwefelsauren Salze, etwa dem Silbersalze, durch Behandlung mit Jod neben Jodmetall die Verbindung $C_4\,H_5\,O \,.\, [S_2\,O_6]\,O$ zu erhalten.

Organische Monosulfonsäuren.

Unter den organischen Schwefelsäuren sind die einbasischen Sulfonsäuren, d. h. diejenigen Abkömmlinge von einem Atom zweibasischer Schwefelsäure, welche das eine extraradicale Sauerstoffatom durch Alkoholradicale vertreten enthalten, weitaus am besten bekannt. Es sind dies die Säuren, welche man früher gepaarte Unterschwefelsäuren nannte. Sie enthalten nämlich die Bestandtheile von einem Atom Unterschwefelsäure und ein organisches Radical, welches, da es nicht durch doppelte Zersetzung daraus abscheidbar ist, und da es nicht auf die Sättigungscapacität der Unterschwefelsäure influirt, man sich in einer besondern, eigenthümlichen Weise damit verbunden dachte, welche Verbindungsweise man mit Paarung bezeichnete. — Seitdem es feststeht, dass jene Säuren nicht wirklich Unterschwefelsäure als solche enthalten, sondern dass sie Derivate der Schwefelsäure sind, ist der Begriff gepaarte Unterschwefelsäuren bedeutungslos geworden, und ist überhaupt die Bezeichnung „gepaarte Verbindung" am besten ganz zu verbannen.

Die Monosulfonsäuren sind isomer, aber nicht, wie manche Chemiker annehmen, identisch mit den noch darzustellenden ätherschwefligen Säuren, welche an Stelle des einen basischen Wasseratoms das nämliche Alkoholradical als Oxyd enthalten, welches in den entsprechenden Monosulfonsäuren als Substitut für ein Atom Sauerstoff fungirt. So ist die Methylschwefelsäure isomer mit der methyloxydschwefligen Säure, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken:





Die methyloxydschweflige Säure hat eine der Methyloxydschwefelsäure: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ HO \end{matrix}\right\} \cdot [S_2O_4]\, O_2$, analoge Zusammensetzung, sie enthält die zweibasische schweflige Säure als solche, und zwar mit 1 At. Methyloxyd und 1 At. Wasser verbunden, wohingegen in der isomeren Methylschwefelsäure der Körper $[S_2O_4]$ nicht als zweibasische Säure, sondern als zweiatomiges Schwefelsäureradical fungirt.

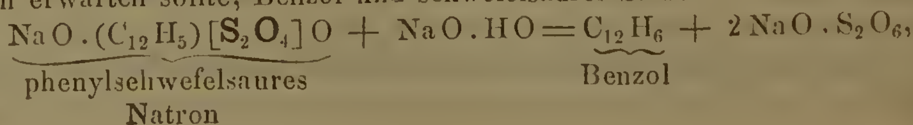
Die methyloxydschweflige Säure ist ohne Zweifel eine sehr unbeständige Verbindung, und vermuthlich nur in Verbindung mit Basen sta-

bil, im freien Zustande aber vielleicht eben so wenig wie die Aetherkohlensäure darzustellen.

Um hierüber Gewissheit zu haben, bedarf es übrigens kaum noch des Experiments; es genügt, sich zu vergegenwärtigen, dass die Aetherschwefelsäuren durchgehends sehr unbeständige Säuren sind und in wässriger Lösung ausserordentlich leicht in Alkohole und Schwefelsäure zerfallen, dass die analog zusammengesetzten Aetherkohlensäuren sogar so wenig stabil sind, dass bei allen Versuchen sie abzuscheiden, sie sich sofort in Alkohol und Kohlensäure spalten, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass die ätherschwefligen Säuren von ähnlicher Zusammensetzung wie jene, nicht so beständige Verbindungen sind, wie wir in der Methylschwefelsäure u. a. kennen, und dass daher diese wohl anders constituirt sind. — Die wirkliche methyloxydschweflige Säure wird in Verbindung mit Kali durch Behandlung des neutralen schwefligsauren Methyloxyds mit alkoholischer Kalilauge zu gewinnen sein.

Die einbasischen organischen Schwefelsäuren besitzen unter einander im Allgemeinen weit grössere Aehnlichkeit, als die Monocarbonsäuren mit einander haben. Sie sind, so weit sie die primären Alkoholradicale enthalten, fast durchweg mit stark sauren Eigenschaften begabt, in Wasser leicht löslich, nicht oder nur sehr wenig flüchtig, und bilden mit den Basen grösstentheils lösliche Salze, so dass es fast immer gelingt, sie von Schwefelsäure durch Baryt oder Blei zu trennen. — Sie theilen mit den Carbonsäuren die Eigenschaft, durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor die zugehörenden Chloride zu liefern; aber diese organischen Schwefelsäurechloride unterscheiden sich von den Chloriden der Carbonsäuren in sehr bemerkenswerther Weise durch ihr Verhalten gegen Wasser; denn während letztere in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur sich unter Wärmeentwicklung leicht zersetzen, erleiden jene organische Schwefelsäurechloride dadurch durchweg äusserst langsam eine Umwandlung. Erst durch Kochen mit Wasser, besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, werden sie zerlegt. Dass ferner diesen organischen Schwefelsäurechloriden bei Behandlung mit Zink und Salzsäure durch den nascirenden Wasserstoff nicht bloss das Chlor, sondern zugleich auch die vier Atome Sauerstoff des Schwefelsäureradicals entzogen werden, und dass man daraus auf diese Weise die Disulfide oder die Sulfhydrate der betreffenden Alkoholradicale gewinnt, ist schon zuvor erwähnt.

Die organischen Schwefelsäuren erfahren beim Erhitzen ihrer Alkalisalze mit Natronhydrat oder Natronkalk nicht die einfache Zersetzung, welche man bei den organischen Monocarbonsäuren beobachtet. Wird z. B. eine Mischung von phenylschwefelsaurem Natron mit Natronhydrat einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt, so entsteht nicht, wie man erwarten sollte, Benzol und schwefelsaures Salz:



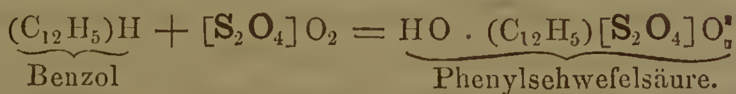
$$\underbrace{NaO.(C_{12}H_5)[S_2O_4]O}_{\text{phenylschwefelsaures Natron}} + NaO.HO = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}} + 2NaO.S_2O_6,$$

sondern man erhält höchstens nur kleine Mengen Benzol, hauptsächlich aber übel riechende Zersetzungsproducte, welche durch Einwirkung des heissen Benzoldampfes auf das davon zum Theil reducirte schwefelsaure Salz hervorgehen. In gleicher Weise wie die Phenylschwefelsäure verhalten sich alle anderen organischen Schwefelsäuren. — Aus demselben Grunde gelingt es nicht, durch Erhitzen ihrer Natron- oder Kalksalze acetonartige Verbindungen zu erhalten.

Nachdem Kimberly die interessante Beobachtung gemacht hat, dass die Naphtylschwefelsäure in verdünnter wässriger Lösung beim Erhitzen auf 150° C. in Naphtalin und Schwefelsäure zerfällt, wird zu prüfen sein, ob auch andere organische Schwefelsäuren ähnlicher Constitution, oder vielleicht gar alle ein gleiches Verhalten zeigen.

Auch darin erweisen sich die organischen Schwefelsäuren verschieden von der organischen Carbonsäure, dass sie sich nur äusserst schwierig ätherificiren lassen, welche von den vielen Methoden der Aetherificirung man auch in Anwendung bringen mag. Es sind zur Zeit erst sehr wenige solcher Aetherarten bekannt.

Die Bildungsweisen der Monosulfonsäuren sind nicht so mannigfacher Art, wie die der fetten und aromatischen Säuren; wir haben für dieselben hauptsächlich zwei Darstellungsmethoden von allgemeinerer Anwendbarkeit. Die eine derselben beruht auf der Eigenschaft der meisten derjenigen Kohlenwasserstoffe, welche sich als Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale betrachten lassen, beim Erhitzen mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure sich mit letzterer direct zu vereinigen, in der Weise, dass ein Atom Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs mit einem der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Schwefelsäure zu Wasser sich verbindet, und dass das übrigbleibende Alkoholradical an Stelle des eliminirten Sauerstoffatoms in die Zusammensetzung der Schwefelsäure eintritt:



$$\underbrace{(C_{12}H_5)H}_{\text{Benzol}} + [S_2O_4]O_2 = \underbrace{HO \cdot (C_{12}H_5)[S_2O_4]O}_{\text{Phenylschwefelsäure.}}$$

Die andere Methode besteht darin, dass man die Disulfide, die Sulfhydrate oder die Schwefelcyanverbindungen der Alkoholradicale mit Salpetersäure oxydirt. Bei Anwendung von nicht zu concentrirter Salpetersäure wird hierbei gewöhnlich keine oder nur sehr wenig Schwefelsäure gebildet. Die Monosulfonsäuren sind überhaupt sehr beständige Verbindungen, und lassen sich mit gewöhnlicher Salpetersäure meist bis zum Kochen erhitzen, ohne davon zersetzt zu werden.

Aus der den fetten Säuren correspondirenden Reihe der Sulfonsäure ist das der Ameisensäure gegenüberstehende Anfangsglied, die Hydroschwefelsäure: $HO . H[S_2O_4]O$, noch unbekannt. Die Schwierigkeit, sie darzustellen, hat hauptsächlich wohl darin ihren Grund, dass sie voraussichtlich sehr leicht in Wasser und schweflige Säure zerfällt. Ihre neutralen Salze würden mit den sauren schwefligsauren Salzen isomer sein.

Methylschwefelsäure.

Syn. Methylunterschwefelsäure, Methyldithionsäure.

Zusammensetzung: $HO . (C_2 H_3) [S_2 O_4] O$. — Sie ist isomer mit der der Methyloxydschwefelsäure correspondirenden, bis jetzt noch nicht dargestellten methyloxydschwefligen Säure: $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ HO \end{matrix}\right\} . S_2 O_4$.

Die Methylschwefelsäure [1]) ist noch nicht krystallisirt erhalten, sondern nur als dickflüssiges, farb- und geruchloses, stark saures Liquidum bekannt, welches sich bis nahe auf 130° C. erhitzen lässt, ohne zersetzt zu werden.

Die Darstellung der Methylschwefelsäure geschieht nach Muspratt sehr leicht durch Oxydation des Methylrhodanürs, Zweifach-Schwefelmethyls oder Methylsulfhydrats mittelst Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 specif. Gewicht. Wird das Gemisch eines jener drei Verbindungen mit Salpetersäure in einer Retorte, deren aufwärts gerichteter Hals mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden ist, gelinde erhitzt, so entweicht salpetrige Säure (bei Anwendung von Methylrhodanür auch Kohlensäure) und man sieht die obenauf schwimmende Aetherschicht sich allmälig vermindern. Wenn dieselbe ganz verschwunden ist, enthält die saure Flüssigkeit ausser Salpetersäure und der gebildeten Methylschwefelsäure meist noch etwas Schwefelsäure, deren Menge jedoch nur gering ist, wenn nicht zu starke Salpetersäure zur Oxydation benutzt und nicht zu stark erhitzt war. Die saure Flüssigkeit wird darauf durch Erhitzen im Wasserbade von der Salpetersäure befreit, der syrupdicke Rückstand mit Wasser verdünnt, die saure Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und aus dem Filtrat der Baryt möglichst genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Da es schwierig ist, genau den Punkt zu treffen, wo der Baryt vollständig gefällt ist, so nimmt man die Schwefelsäure in ganz geringem Ueberschuss, neutralisirt hernach die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd und fällt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff aus. Die vom Schwefelblei getrennte saure Lösung hinterlässt dann beim Abdampfen die Methylschwefelsäure fast chemisch rein.

Weniger einfach, aber theoretisch interessant ist die Bildung der Methylschwefelsäure aus der unten beschriebenen Trichlormethylschwefelsäure: $HO . (C_2 Cl_3) [S_2 O_4] O$, oder auch aus den intermediären beiden Chlormethylschwefelsäuren durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff. Um die Trichlormethylschwefelsäure in Methylschwefelsäure umzuwandeln, versetzt man die wässrige Lösung von etwa 50 bis 70 Grammen trichlormethylschwefelsauren Kalis mit etwa der gleichen Menge fein granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure. — Wenn fast alles Zink, was anfangs ganz ohne Wasserstoffgasentwickelung

---

[1]) Kolbe, Annalen der Chemie Bd. 54, S. 174. — Muspratt daselbst, Bd. 65, S. 259 und Bd. 76, S. 289.

geschieht, gelöst und nur noch wenig freie Schwefelsäure vorhanden ist, lässt man aus der Flüssigkeit den grössten Theil des schwefelsauren Zinks auskrystallisiren. Die Mutterlauge, welche nun monochlormethylschwefelsaures mit dichlormethylschwefelsaurem Zinkoxyd enthält, wird davon abgegossen, die Krystalle mit kaltem Wasser rasch abgewaschen und die gesammte, noch stark mit Wasser verdünnte Flüssigkeit heiss mit kohlensaurem Kali versetzt, bis alles Zink ausgefällt ist. Der Niederschlag wird durch Filtration getrennt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat nebst Waschwasser wird zur Trockne verdampft, der Rückstand fein gepulvert und mit starkem Alkohol heiss extrahirt. Dieser löst mit Hinterlassung der grossen Menge von Chlorkalium die Kalisalze der beiden Chlormethylschwefelsäuren auf.

Nachdem diese klar filtrirte Lösung durch Destillation vom grössten Theile des Alkohols befreit ist, wird die rückständige Flüssigkeit zur Vertreibung des letzten Restes von Alkohol in einer offenen Schale mit Wasser gekocht, dann auf ein kleines Volumen eingedampft, und in einem gläsernen viereckigen Trog der Einwirkung des elektrolytisch entbundenen Wasserstoffs ausgesetzt. Als Elektroden dienen am besten zwei die ganze Breite und Höhe des Trogs ausfüllende amalgamirte Zinkplatten; zur Hervorbringung des Stromes genügen zwei Bunsen'sche Elemente.

Die Flüssigkeit muss während der Elektrolyse durch kohlensaures Kali schwach alkalisch gehalten werden, weil nur in alkalischer, nicht in saurer oder neutraler Lösung der nascirende Wasserstoff der Monochlormethylschwefelsäure das Chloratom entzieht. Das während der Elektrolyse sich ausscheidende kohlensaure Zinkoxyd muss von Zeit zu Zeit abfiltrirt werden.

Die Elektrolyse dieser alkalischen Flüssigkeit wird so lange fortgesetzt, bis alles Chlor aus der Chlormethylschwefelsäure eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt ist. Um zu erkennen, ob dies geschehen ist, dampft man einen kleinen Theil der alkalischen, vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne ein, extrahirt den gepulverten Rückstand mit kochendem starkem Alkohol, trennt die heiss filtrirte Lösung von dem beim Erkalten sich daraus absetzenden Chlorkalium und dampft zur Trockne ein. Wenn das zurückbleibende trockne Salz beim Erhitzen in einer Glasröhre keine Spur von schwefliger Säure ausgiebt, was durch den Geruch leicht zu erkennen ist, so ist die Umwandlung in Methylschwefelsäure vollendet. Um diese abzuscheiden, wird die ganze Salzlösung wie jene Probe behandelt, und die alkoholische, methylschwefelsaures Kali nebst etwas Chlorkalium enthaltende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eine kleine Menge der vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kali abfiltrirten Flüssigkeit beim Verdampfen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlässt. Die abfiltrirte alkoholische Säurelösung wird durch Destillation und hernach durch Kochen mit Wasser vom Alkohol befreit, eingedampft, und der zurückbleibende saure

Syrup zuletzt bis auf etwa 120° C. erhitzt, um alle Salzsäure auszutreiben. Zur Entfernung der noch beigemengten Schwefelsäure wird die wieder mit Wasser verdünnte Säure durch kohlensaures Bleioxyd neutralisirt, und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Beim Verdunsten des sauren Filtrats bleibt dann die concentrirteste Methylschwefelsäure als Syrup rein zurück.

Man gelangt viel schneller zum Ziele, wenn man die wässrige Lösung einer abgewogenen Menge von trichlormethylschwefelsaurem Kali mit Natriumamalgam von bekanntem Natriumgehalt digerirt, und dabei auf 1 At. jenes Kalisalzes etwas mehr als 6 At. Natrium anwendet. Die Reduction und Substitution des Chlors durch Wasserstoff geht ohne Gasentwickelung und unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwickelung von Statten. Nach beendeter Reaction neutralisirt man das freie Natron am besten mit verdünnter Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein, extrahirt die gepulverte Salzmasse mit kochendem Alkohol und behandelt die alkoholische Lösung ebenso wie vorhin angegeben.

Die Methylschwefelsäure ist sehr beständig. Sie verträgt im concentrirtesten Zustande Erhitzen bis 130° C., ohne verändert zu werden, lässt sich mit gewöhnlicher Salpetersäure ohne Zersetzung kochen, und widersteht auch hartnäckig der Einwirkung des Chlors. Die concentrirteste Säure mit überschüssigem trocknem Chlorgas dem stärksten Sommersonnenlichte ausgesetzt, giebt kein chlorhaltiges Substitutionsproduct. Es ist möglich, dass das Chlor dann einwirkt, wenn man die durch einen Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahlen auf die Flüssigkeit fallen lässt.

Methylschwefelsaure Salze. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich und meist gut krystallisirbar. Man stellt sie leicht durch Neutralisiren der freien Säure mit den kohlensauren Basen dar. Eine Aetherverbindung hat noch nicht dargestellt werden können. Die Salze mit alkalischer und erdalkalischer Basis zerlegen sich beim starken Erhitzen in einer Glasröhre in Zweifach-Schwefelkalium, Kohle, Kohlenoxyd und Wasser, unter gleichzeitiger Bildung eines flüchtigen stinkenden schwefelhaltigen Products, welches indessen immer nur in sehr geringer Menge auftritt. Wenn man hiervon absieht, so lässt sich die Zersetzung des Kalisalzes durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$2\,(KO\,.\,(C_2H_3)[\mathbf{S_2O_4}]O) = 2\,KS_2 + 6\,HO + C_2O_4 + C_2O_2.$$

In Wirklichkeit ist die Zersetzung nicht ganz so einfach, weil ein Theil des Schwefelkaliums durch das Wasser sofort eine weitere Veränderung erfährt.

Methylschwefelsaures Kali: $KO\,.(C_2H_3)\,S_2O_5$ (bei 100° C.), krystallisirt aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung in zarten seideglänzenden Fasern, welche so innig in einander verwebt sind, dass die ganze Flüssigkeit gallertartig erscheint. Es ist in kaltem absolutem Alkohol unlöslich, sehr wenig löslich auch in heissem absolutem Alkohol, leichter löslich in kochendem 80grädigem Weingeist. In Wasser löst es sich sehr leicht und wird schon an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfliessen.

Ein saures Doppelsalz: $KO.(C_2H_3)S_2O_5 + HO.(C_2H_3)S_2O_5$ (bei 100° C.), krystallisirt aus einer Auflösung der neutralen Verbindung in überschüssiger wässriger Säure beim Abdampfen, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure leicht in grossen vierseitigen Prismen. Es reagirt stark sauer und zerfliesst an der Luft.

Das Ammoniaksalz schiesst beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in langen schmalen Prismen an, zerfliesst an feuchter Luft.

Das Barytsalz krystallisirt in schönen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln. Es ist luftbeständig.

Das Zinksalz bildet sich beim Auflösen von Zink in der wässrigen Säure unter Entbindung von Wasserstoff. Es reagirt sauer und krystallisirt mit verschiedenen Mengen Krystallwasser.

Methylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.(C_2H_3)S_2O_5 + HO$, setzt sich bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in grossen luftbeständigen Prismen ab, reagirt schwach sauer, verliert sein Wasser bei 100° C. Die Krystalle werden dann weiss und undurchsichtig.

Ein basisches Bleisalz: $PbO.(C_2H_3)S_2O_5 + 2PbO$, entsteht durch Kochen der wässrigen Lösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd; es hinterbleibt beim Verdampfen der klar filtrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure als weisse amorphe Salzmasse.

Methylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_2H_3)S_2O_5$, krystallisirt in dünnen, durchsichtigen Blättchen von süsslichem metallischem Geschmack. Es reagirt sauer und hält sich am Lichte lange unverändert. Seine wässrige Lösung verträgt Abdampfen durch Wärme, ohne merklich zersetzt zu werden.

Monochlormethylschwefelsäure.

Syn.: Chlorelaylunterschwefelsäure; Chlormethyldithionsäure.

Zusammmensetzung: $HO.C_2H_2Cl\,S_2O_5 = HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O$.

Die Chlormethylschwefelsäure gleicht sehr der Methylschwefelsäure und bildet ein nicht krystallisirendes, dickflüssiges, stark saures Liquidum, welches ohne Zersetzung eine Temperatur von 140° C. verträgt.

Sie ist bis jetzt nur aus der Trichlormethylschwefelsäure dargestellt, und zwar durch Behandlung des Kalisalzes auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung der Methylschwefelsäure angegeben ist, mit der Abänderung, dass man das durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure erhaltene Gemisch von monochlormethyl- und dichlormethylschwefelsaurem Kali nicht in alkalischer, sondern in saurer Lösung elektrolysirt.

Auch hier lässt sich aus dem Verhalten des Products beim Erhitzen in einer Glasröhre leicht erkennen, ob die Umwandlung der chlorreicheren Verbindung in die Monochlormethylschwefelsäure vollendet ist. Wenn nämlich das beim Erhitzen einer Probe in dem vorderen

Theile der Glasröhre condensirte Wasser sich frei von Salzsäure zeigt, so ist von den chlorreicheren Verbindungen nichts mehr vorhanden.

Chlormethylschwefelsaure Salze. Sie gleichen denen der Methylschwefelsäure ausserordentlich. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden werden durch Glühen in Chlormetall, Kohle, schweflige Säure und Wasser zerlegt: $KO.(C_2H_2Cl)S_2O_5 = KCl + C_2 + S_2O_4 + 2HO$. Hierbei sublimirt gegen Ende immer etwas Schwefel, welcher wahrscheinlich von der durch die heisse Kohle reducirten schwefligen Säure abstammt. Es ist bemerkenswerth, dass die Monochlormethylschwefelsäure durch kochende Kalilauge wenig oder gar nicht verändert und nicht in Oxymethylschwefelsäure verwandelt wird, wie man nach dem bekannten Verhalten der Monochlormethylkohlensäure (Monochloressigsäure) erwarten sollte. — Durch Natriumamalgam wird die Säure leicht in Methylschwefelsäure umgewandelt.

Chlormethylschwefelsaures Kali: $KO.(C_2H_2Cl)S_2O_5$ (bei 100°C.), setzt sich aus der heiss gesättigten Lösung in 96grädigem Alkohol beim Erkalten in kleinen Krystallnadeln ab, wodurch das Ganze zu einem gallertartigen Magma gesteht. Es ist in Wasser leicht löslich, in kaltem absoluten Alkohol fast ganz unlöslich; die Krystalle werden an der Luft feucht, ohne zu zerfliessen.

Das Natronsalz ist dem Kalisalz sehr ähnlich, krystallisirt aus starkem heissen Alkohol in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, zerfliesst an der Luft.

Das Ammoniaksalz krystallisirt bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in langen, an der Luft zerfliessenden Prismen.

Das Barytsalz krystallisirt leicht in kleinen rhombischen Tafeln, reagirt schwach sauer, schmeckt kühlend salzig.

Chlormethylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.(C_2H_2Cl)S_2O_5 + HO$, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten, krystallisirt bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in feinen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; die Krystalle, über Schwefelsäure getrocknet, sind matt, undurchsichtig, und haben ein verwittertes Ansehen. Sie enthalten dann noch 1 At. Wasser, welches erst bei 100°C. fortgeht.

Ein lösliches basisches Bleisalz mit schwach alkalischer Reaction, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und getrübt wird, erhält man durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd.

Das Silbersalz wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd erhalten. Die Lösung ist gegen Licht und Wärme sehr empfindlich und muss daher im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss abgedampft werden. Man erhält so eine zähe, schwach gefärbte Flüssigkeit, woraus sich nur schwierig kleine, an der Luft zerfliessende Krystalle absetzen.

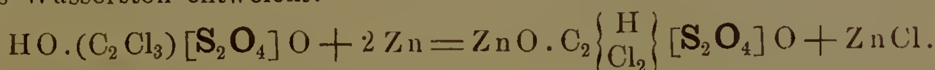
Dichlormethylschwefelsäure.

Syn.: Chlorformylunterschwefelsäure; Dichlormethyldithionsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_2 H Cl_2 S_2 O_5 = H O . C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] O$.

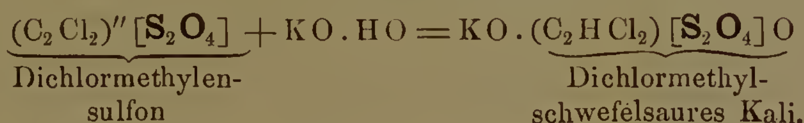
Die Dichlormethylschwefelsäure[1]) krystallisirt aus concentrirtester Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen Prismen, welche an der Luft zerfliessen, und sehr schwer von der Mutterlauge zu trennen sind. Sie schmilzt in der Wärme, und lässt sich auf 140° C. erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Bei stärkerem Erhitzen stösst sie dicke weisse Nebel aus unter Ausscheidung von Kohle. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie nicht verändert.

Sie entsteht beim Auflösen von Zink in wässriger Trichlormethylschwefelsäure. Dabei bildet sich eine reichliche Menge Chlorzink, ohne dass Wasserstoff entweicht:



$$HO . (C_2 Cl_3) [S_2 O_4] O + 2 Zn = Zn O . C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] O + Zn Cl.$$

Zweckmässiger stellt man sie aus dem unten beschriebenen acetonartigen Körper $(C_2 Cl_2)'' [S_2 O_4]$ (Dichlormethylensulfon) dar, in welchen das Trichlormethylsulfonchlorid $(C_2 Cl_3) [S_2 O_4] Cl$ bei Behandlung mit reducirenden Stoffen so leicht übergeht. Wird dieses Dichlormethylensulfon, welches man bis jetzt nur in Lösung kennt, mit überschüssiger Kalilauge gekocht, so assimilirt es ganz nach Art des analog constituirten Glyoxals, des Isatins u. a. die Elemente von ein Atom Wasser, und verwandelt sich in dichlormethylschwefelsaures Kali:



$$\underbrace{(C_2 Cl_2)'' [S_2 O_4]}_{\text{Dichlormethylensulfon}} + KO . HO = KO . \underbrace{(C_2 H Cl_2) [S_2 O_4] O}_{\text{Dichlormethylschwefelsaures Kali.}}$$

Die Abscheidung der Säure aus dem Kalisalze, nachdem das überschüssige Kali durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Salz verwandelt ist, geschieht grade so wie die Methylschwefelsäure (s. S. 749) aus dem Kalisalze dargestellt wird. Die letzte Reinigung der syrupdicken Säure kann durch Aether geschehen, welcher die Dichlormethylschwefelsäure beim Schütteln aufnimmt und hernach beim Verdunsten schwach gefärbt zurücklässt. Um sie schliesslich vollkommen farblos zu haben, genügt es, sie mit Wasser zu verdünnen, etwas reines Bleioxyd darin aufzulösen, und hernach das Blei mit Schwefelwasserstoff zu fällen Der Farbstoff bleibt dann in dem Schwefelblei zurück, und das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, die Dichlormethylschwefelsäure rein und krystallisirt.

Die Dichlormethylschwefelsäure wird durch nascirenden Wasserstoff

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 54, S. 164.

in saurer Lösung zu Monochlormethylschwefelsäure, in alkalischer Lösung zu Methylschwefelsäure reducirt.

Dichlormethylschwefelsaure Salze. Sie gleichen denen der Monochlormethyl- und Methylschwefelsäure, sind sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich. Sie zerfallen beim Erhitzen in durch Kohle sehr schwach gefärbtes zurückbleibendes Chlormetall, Salzsäure, schweflige Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd: $KO.(C_2HCl_2)S_2O_5 = KCl + HCl + S_2O_4 + C_2O_2$. Für das Kohlenoxyd scheinen partiell Kohle und Kohlensäure als Zersetzungsproducte aufzutreten.

Dichlormethylschwefelsaures Kali: $KO.(C_2HCl_2)S_2O_5$, wird, wie zuvor angegeben, durch Kochen des Dichlormethylensulfons mit Kalilauge erhalten, und krystallisirt, nach dem Eindampfen der mit Kohlensäure gesättigten Salzlösung zur Trockne, aus dem heissen alkoholischen Auszug dieses Rückstandes, zugleich mit Chlorkalium (von der dem Dichlormethylensulfon von vornherein beigemengten Salzsäure herrührend) beim Erkalten aus. Es wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Wasser und kochender Alkohol lösen es leicht, kalter absoluter Alkohol fast gar nicht. Es ist luftbeständig, und lässt sich ohne Zersetzung bis 250° C. erhitzen.

Das Ammoniaksalz krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung in zolllangen, farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen Prismen.

Dichlormethylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_2HCl_2)S_2O_5$, wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt; es ist in Auflösung gegen Licht und Wärme äusserst empfindlich, und muss daher im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss abgedampft werden, um es in farblosen durchsichtigen Krystallen zu erhalten. Im trocknen Zustande verträgt es 150° C., ohne zersetzt zu werden.

Trichlormethylschwefelsäure.

Syn.: Trichlormethyldithionsäure; Chlorkohlenunterschwefelsäure. Zusammensetzung: $HO.(Cl_2C_3)[\mathbf{S_2O_4}]O$.

Die Trichlormethylschwefelsäure[1]) krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in kleinen farblosen Prismen, und bildet nach völligem Eintrocknen derselben im Vacuum über Schwefelsäure eine weisse, undurchsichtige, an der Luft äusserst zerfliessliche, feste, geruchlose Masse. Es ist schwierig, sie vollkommen zu trocknen, da die festen Theile immer Mutterlauge einschliessen. Durch Zerkleinern und fortgesetztes Abdunsten des Wassers im Vacuum erhält man sie endlich trocken. Sie enthält in diesem Zustande 2 Atome Krystallwasser, worin sie beim Er-

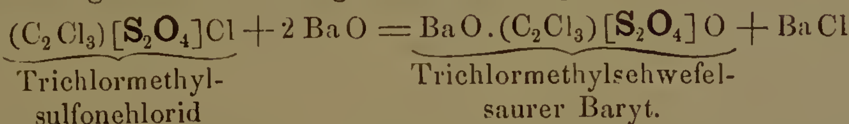
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 54, S. 157.

hitzen auf 130° C. zuerst schmilzt. Bei etwa 160° C. geräth die geschmolzene Säure ins Sieden und verflüchtigt sich theilweise; aber grösstentheils wird sie hierbei in Salzsäure, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd zerlegt.

Sie verträgt anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, Salpetersalzsäure oder Chromsäure, ohne verändert zu werden. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie leicht in die vorhin beschriebenen chlorärmeren Säuren und in alkalischer Lösung z. B. durch Natriumamalgam, zuletzt in Methylschwefelsäure verwandelt.

Die Trichlormethylschwefelsäure ist bis jetzt nur aus dem früher als schwefligsaures Kohlensuperchlorid bezeichneten Trichlormethylsulfonchlorid durch Erhitzen mit starken Basen erhalten. Die Bildung seines Barytsalzes geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{(C_2Cl_3)[S_2O_4]Cl}_{\text{Trichlormethylsulfonchlorid}} + 2\,BaO = \underbrace{BaO.(C_2Cl_3)[S_2O_4]O}_{\text{Trichlormethylschwefelsaurer Baryt.}} + BaCl$$

Das durch Krystallisation erhaltene Barytsalz wird in wässriger Lösung mit Schwefelsäure zerlegt, aus der abfiltrirten sauren Flüssigkeit der geringe Ueberschuss von Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd fortgenommen und das lösliche trichlormethylschwefelsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem eingedampften Filtrat krystallisirt dann bei starker Concentration die Trichlormethylschwefelsäure aus.

T r i c h l o r m e t h y l s c h w e f e l s a u r e S a l z e. Sie sind ohne Ausnahme in Wasser, grösstentheils auch in Alkohol löslich und schön krystallisirbar. In trocknem Zustande erhitzt, zerfallen sie in Chlormetall, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd: $MeO.(C_2Cl_3)S_2O_5 = MeCl + S_2O_4 + C_2O_2Cl_2$.

T r i c h l o r m e t h y l s c h w e f e l s a u r e s K a l i: $KO.(C_2Cl_3)S_2O_5 + 2\,HO$. Man erhält dieses Salz in grosser Menge und leicht rein durch anhaltendes Schütteln von zerkleinertem Trichlormethylsulfonchlorid mit heisser, mässig starker Kalilauge. Wenn das Chlorid vollständig aufgelöst ist, wird die meist noch etwas alkalische Lösung bis zur Salzhaut abgedampft. Beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz, noch mit etwas Chlorkalium verunreinigt, in durchsichtigen grossen Tafeln. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es meist völlig rein. Die Krystalle enthalten 2 Atome Wasser, welches sie schon an der Luft, leicht bei 100° C. verlieren.

Das Salz ist auch in heissem Alkohol löslich, besitzt einen herben, widerlichen Geschmack. Es lässt sich ohne Veränderung bis 300° C. erhitzen. Bei stärkerem Erhitzen erfährt es die schon angegebene Zersetzung.

Das N a t r o n s a l z wird wie die vorige Verbindung durch Auflösen von Trichlormethylsulfonchlorid in heisser Natronlauge gewonnen. Es ist etwas löslicher in kaltem Wasser als das Kalisalz, und deshalb etwas

weniger leicht vom beigemengten Chlornatrium durch Krystallisation zu trennen. Es krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern.

Das Ammoniaksalz, durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen regelmässigen Prismen. Es ist luftbeständig, zerfällt beim Erhitzen in Salmiak, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd.

Trichlormethylschwefelsaurer Baryt: $BaO.(C_2Cl_3)S_2O_5 + HO$ (bei 100° C.) Das Trichlormethylsulfonchlorid wird von heissem gesättigten Barytwasser etwas weniger leicht aufgelöst als von Kalilauge, und es bildet sich dabei als secundäres Zersetzungsproduct immer eine nicht unbedeutende Menge schwefelsaurer Baryt. Die neutrale Lösung, von welcher etwa noch im Ueberschuss vorhandenes, unzerzetztes Chlorid abzudestilliren ist, wird zur Trockne verdampft und der zerkleinerte Salzrückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Nachdem von der gewonnenen alkoholischen Lösung der grösste Theil des Alkohols abdestillirt ist, schiesst das Salz in kleinen farblosen Krystallblättchen an. Durch freiwillige Verdunstung der wässrigen Lösung erhält man es in grösseren Tafeln. Es hält bei 100° C. ein Atom Krystallwasser zurück, welches erst bei 150° C. fortgeht.

Trichlormethylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.(C_2Cl_3)S_2O_5 + 2HO$, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in breiten Tafeln mit 2 At. Wasser, welche bei 100° C. fortgehen. Es hat einen süssen, herben Geschmack, röthet Lackmus, fängt schon bei 150° C. an zersetzt zu werden.

Ein basisches Bleisalz gewinnt man durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd. Dasselbe reagirt schwach alkalisch und trocknet beim Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum zu einer amorphen Salzmasse ein. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an, wodurch sich die Lösung rasch trübt.

Trichlormethylschwefelsaures Kupferoxyd: $CuO.(C_2Cl_3)S_2O_5 + 5HO$, krystallisirt in luftbeständigen blauen Tafeln, verliert bei 180° C. nur 2 Atome Krystallwasser; die drei übrigen Wasseratome können nicht ohne totale Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden.

Trichlormethylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_2Cl_3)S_2O_5 + 2HO$, krystallisirt leicht in klaren, farblosen Prismen, wenn die concentrirte wässrige Lösung im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss verdunstet wird. Das Salz reagirt sauer, schmeckt süsslich metallisch, hält sich im trocknen Zustande am Licht lange unverändert. In Lösung wird es am Licht, wie durch Kochen, rasch geschwärzt. Es verliert sein Krystallwasser bei 100° C.

Die Trichlormethylschwefelsäure hat eben so wenig wie die Methylschwefelsäure und die intermediären Säuren unmittelbar ätherificirt werden können. Auch ist es noch nicht gelungen, aus dem Chlorid dersel-

ben durch Behandlung mit Aethylalkohol Trichlormethylschwefelsäure-äther darzustellen. Dagegen verwandelt es sich mit dem Amylalkohol in Trichlormethylschwefelsauren Amyloxyd: $C_{10} H_{11} O . (C_2Cl_3) S_2O_5$. Dieser Aether bildet sich, nach Carius[1]), durch mehrtägiges Kochen von Trichlormethylsulfonchlorid mit reinem Amylalkohol, welcher ersteres beim Erhitzen sofort in reichlicher Menge auflöst, in einem mit aufsteigendem Kühlrohr verbundenen Apparate. Das stark braun gefärbte ölige Product enthält ausser dem trichlormethylschwefelsaurem Amyloxyd noch unveränderten Amylalkohol und kleine Mengen von Trichlormethylschwefelsäure nebst etwas Salzsäure. Chloramyl hat Carius nicht auffinden können.

Von der braun färbenden Substanz wird es durch Destillation in einem raschen Strome von Kohlensäuregas getrennt, wobei jedoch nicht zu vermeiden ist, dass ein sehr bedeutender Theil des Amyläthers zerstört wird. Das farblose Destillat wird mit dem doppelten Volumen starken Alkohols gemischt und dann ein eben so grosses Volumen Wasser hinzugefügt. Man erhält zwei Flüssigkeitsschichten, die obere ist eine Auflösung des Amylalkohols in dem wässrigen Aethylalkohol, die untere ist trichlormethylschwefelsaures Amyloxyd. Man wäscht letzteres noch drei- bis viermal mit wässrigem Alkohol, darauf mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium.

Es ist eine farb- und geruchlose, ölige, in Wasser rasch zu Boden sinkende Flüssigkeit, riecht erst beim gelinden Erwärmen schwach nach Amylalkohol. Es wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt; alkoholische Kalilauge zerlegt es leicht in Amylalkohol und trichlormethylschwefelsaures Kali. Wird es für sich erhitzt, so beginnt schon bei 150° C. eine Zersetzung, wobei es sich braun färbt; bei höherer Temperatur kommt es ins Sieden, und zerfällt dann zum grössten Theil in Amylalkohol, schweflige Säure und übelriechende Dämpfe, mit Hinterlassung von Kohle. Beim Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor entstehen daraus Phosphoroxychlorid, Chloramyl und Trichlormethylsulfonchlorid.

Von den, obigen vier Säuren zugehörenden Chloriden sind erst zwei bekannt, nämlich das Methyl- und das Trichlormethylsulfonchlorid.

Methylsulfonchlorid.

Ist von Carius[2]) Methylthionchlorür genannt.

Zusammensetzung: $C_2H_3S_2O_4Cl = (C_2H_3)[S_2O_4]Cl$. — Es bildet sich leicht aus der rohen syrupartigen Methylschwefelsäure, wie man sie durch Erhitzen von Zweifach-Schwefelmethyl oder Methylrhodanür mit Salpetersäure und Eindampfen erhält, beim allmäligen Vermischen

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 36. — [2]) Daselbst, Bd. 114, S. 142.

mit dem doppelten Gewicht Fünffach-Chlorphosphor, wobei darauf zu achten ist, dass die Masse sich nicht zu stark erhitze. Man erwärmt hernach und fügt, wenn aller Fünffach-Chlorphosphor zersetzt ist, noch kleine Stücke davon hinzu, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht. Das erzeugte Phosphoroxychlorid wird durch fractionirte Destillation von dem bei 150° bis 153° C. übergehenden Methylsulfonchlorid getrennt.

Es ist ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum von scharfem Geruch, zum Niesen reizend, raucht schwach an der Luft, sinkt im Wasser unter, und zerlegt sich damit langsam in Salzsäure und Methylschwefelsäure. Wird es mit wenig überschüssigem absoluten Alkohol in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 100°C. erhitzt, so zerfällt es in Chloräthyl und Methylschwefelsäure. Die Flüssigkeit soll ausserdem kleine Mengen von schwefliger Säure und methylschwefelsaurem Aethyloxyd (von Carius mit schwefligsaurem Methyloxyd-Aethyloxyd verwechselt) enthalten.

Beim längeren Aufbewahren des Chlorids in einem hermetisch verschlossenen Rohr spaltet es sich, nach Carius, in Chlormethyl und schweflige Säure: $(C_2H_3)[\mathbf{S_2O_4}]Cl = C_2H_3Cl + S_2O_4$.

Wird das Chlorid mit Fünffach-Chlorphosphor in einem zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 150° bis 160° C. erhitzt, so erfährt es primär wahrscheinlich die gleiche Verwandlung wie vom Chlorbenzoyl S. 155 angegeben ist, und es entsteht vermuthlich zuerst die dem Benzoyltrichlorid: $(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2Cl_2}]Cl$, correspondirende Verbindung $(C_2H_3)[\mathbf{S_2O_2Cl_2}]Cl$, welche, wohl in Folge geringer Stabilität, in Chlormethyl und das Chlorid der schwefligen Säure $[S_2O_2]Cl_2$ zerfällt.

Trichlormethylsulfonchlorid.

Syn.: Schwefligsaurer Chlorkohlenstoff; schwefligsaures Kohlensuperchlorid. Dieser in mehrfacher Beziehung sehr interessante Körper ist zuerst von Berzelius und Marcet im Jahre 1812 beschrieben.

Zusammensetzung: $C_2Cl_4S_2O_4 = (C_2Cl_3)[\mathbf{S_2O_4}]Cl$. Die Verbindung enthält, wie man sieht, die Bestandtheile von schwefliger Säure und Chlorkohlenstoff, und ist früher wirklich als eine chemische Verbindung dieser beiden Substanzen betrachtet, daher der Name schwefligsaurer Chlorkohlenstoff.

Das Trichlormethylsulfonchlorid [1]) ist ein flüchtiger, krystallischer Körper von charakteristisch durchdringendem, in kleinen Mengen nicht unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei 135°C., siedet bei 170°C, und kann sowohl für sich wie mit Wasser destillirt werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich ähnlich wie Campher, und sub-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 54, S. 118.

limirt wie dieser beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen von den wärmeren nach den kälteren Stellen in kleinen durchsichtigen und farblosen, demantglänzenden, rhombischen Tafeln. Diese Kryställchen haben oft das Aussehen einer regulären sechsseitigen Säule. Beide Formen zeigen sich sehr deutlich, wenn man die trockne Substanz in einer evacuirten hermetisch verschlossenen Röhre durch die Wärme der Hand langsam sublimirt. Die Verbindung ist im feuchten Zustande, wie man sie durch Sublimation mit Wasserdämpfen erhält, weiss und undurchsichtig, und bildet gleich den Eisblumen gefrorner Fensterscheiben oft blumenähnliche Verzweigungen. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen, und verursacht beim Einathmen in grösserer Menge ein unerträgliches Kratzen im Halse.

Die Verbindung ist in Wasser und Säuren unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff gelöst. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser unverändert in weissen Flocken gefällt. Ihre Dampfdichte ist gleich 7,43 gefunden.

Das Trichlormethylsulfonchlorid erzeugt sich aus dem Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser, z. B. durch längere Berührung des Schwefelkohlenstoffs mit feuchtem Chlor oder Behandlung desselben mit starkem Königswasser. Stets erfordert diese Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs längere Zeit, bei Darstellung grösserer Mengen oft mehrere Wochen. Der Process ist leicht zu erklären, wenn man sich vergegenwärtigt, dass Chlor und Schwefelkohlenstoff im trocknen Zustande sich in den Chlorkohlenstoff: C_2Cl_4, und Chlorschwefel verwandeln, und dass der Chlorschwefel in Berührung mit Wasser schweflige Säure erzeugt. In einer feuchten Mischung von Chlor und Schwefelkohlenstoff kommen daher Chlorkohlenstoff und schweflige Säure im *status nascens* zusammen. Gleich wie aber Kohlenoxyd, wenn es sich mit Wasser zu Ameisensäure vereinigt, dieses nicht als solches, sondern die Bestandtheile desselben gesondert aufnimmt, eben so verbindet sich auch die schweflige Säure mit den zwei einatomigen Bestandtheilen jenes Chlorkohlenstoffs, nämlich mit dem Trichlormethyl: C_2Cl_3 und mit 1 Atom Chlor: $C_2Cl_3, Cl + S_2O_4 = (C_2Cl_3)[\mathbf{S_2O_4}]Cl$.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Trichlormethylsulfonchlorids eignet sich am besten folgendes Verfahren: Ein geräumiger etwa 6 Litres fassender Glaskolben wird mit einer Chlormischung von gepulvertem Braunstein und Salzsäure, letztere von der Stärke, dass die Gasentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich geht, zur Hälfte gefüllt, und darauf etwa 100 Gramme gewöhnlicher Salpetersäure und 50 Gramme Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Der Kolben wird mit einem Kork verschlossen, in welchem eine offene, mehrere Fuss lange, aufrecht stehende Glasröhre befestigt ist, um die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs und das Eindringen der Luft in den Kolben zu hemmen. — Das Ganze wird anfangs an einem kühlen Orte mehrere Tage sich überlassen, und dann noch längere Zeit einer Temperatur von etwa 30° C., im Sommer am besten den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt. Wenn die Chlor-

mischung ziemlich erschöpft ist, und beim Umschütteln ölige Streifen von Schwefelkohlenstoff im Gefäss nicht mehr bemerkbar sind, wird der Kolben mit einem weiten Liebig'schen Kühlapparat durch ein kurzes, aber möglichst weites, knieförmiges Rohr verbunden und durch untergelegte Kohlen vorsichtig erhitzt. Zuerst destillirt meist unzersetzter Schwefelkohlenstoff über; später bei starkem Kochen sublimirt mit den Wasserdämpfen das Trichlormethylsulfonchlorid und condensirt sich grösstentheils in dem Kühlrohre, woraus es nach beendeter Destillation mit einem passenden Stabe herausgestossen wird. Die gewonnene feste Masse wird mit Wasser abgewaschen, zwischen Fliesspapier stark ausgepresst und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Es verdient Beachtung, dass das Trichlormethylsulfonchlorid nicht, wie man erwarten sollte, durch Behandlung des Kalisalzes der Trichlormethylschwefelsäure mit Phosphoroxychlorid, noch auch mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht.

Verwandlungen des Trichlormethylsulfonchlorids. Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden; erst bei dunkler Rothglühhitze, wenn man seine Dämpfe durch ein glühendes Glasrohr treibt, wird es zerlegt in Chlor, schweflige Säure und Einfach-Chlorkohlenstoff. — Eine ganz ähnliche Veränderung erfährt es durch mehrtägiges Kochen der alkoholischen Lösung, bis sein charakteristischer Geruch ganz verschwunden ist. Die Producte sind hier schweflige Säure und Doppelt-Chlorkohlenstoff: C_2Cl_4. Leichter erfolgt diese Umwandlung, jedoch unter gleichzeitiger Bildung von Trichlormethylschwefelsäure und Chloräthyl, beim Erhitzen der absolut-alkoholischen Lösung in einem hermetisch verschlossenen Rohr (auf 100° C.) (Carius[1]).

Im feuchten Zustande oxydirt es sich allmälig an der Luft unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure, wahrscheinlich auch von Kohlensäure.

Mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in Chlorkohlenoxyd, schweflige Säure und Salzsäure: $(C_2Cl_3)[S_2O_4]Cl + 2\,HO = C_2O_2Cl_2 + 2\,HCl + S_2O_4$. Es ist hier das Hydratwasser der Schwefelsäure, dessen Bestandtheile an jener Zerlegung sich betheiligen.

Durch Kochen mit den Alkalien und den wässrigen Lösungen der alkalischen Erden wird es in Chlormetall und trichlormethylschwefelsaures Salz verwandelt.

Durch Behandlung mit verschiedenen Reductionsmitteln, z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür u. a., verliert es zwei Atome Chlor und verwandelt sich in die folgende Verbindung.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 111, S. 105 ff.

Dichlormethylensulfon.

Dieselbe ist früher von mir als schwefligsaures Kohlenchlorid bezeichnet, dessen Bestandtheile sie enthält.

Zusammensetzung: $(C_2Cl_2)''[S_2O_4]$. — Diese Substanz ist noch nicht isolirt worden, noch sind bis jetzt Verbindungen derselben dargestellt; doch lassen ihre Bildungsweise und ihre Zersetzungen keinen Zweifel, dass sie die durch jene Formel ausgedrückten Bestandtheile enthält. — Sie ist ein aldehydartiger Körper, etwa dem Glyoxal, Isatin u. a. zu vergleichen, und wie diese durch die Eigenschaft charakterisirt, unter dem Einfluss starker Basen die Elemente von einem Atom Wasser zu assimiliren, und damit eine Säure, die Dichlormethylschwefelsäure zu bilden.

Gerhardt[1]) betrachtet diesen Körper nach der Formel: $C_2HCl_3S_2O_4 = (C_2HCl_2)[S_2O_4]Cl$ zusammengesetzt, nimmt also die Elemente von einem Atom Chlorwasserstoff mehr darin an. Nach dieser Auffassung wäre derselbe dem Trichlormethylsulfonchlorid anzureihen, und unterschiede sich von diesem dadurch, dass er, statt des Trichlormethyls, Dichlormethyl enthielte. Wenn hiermit auch die Umwandlung in Dichlormethylschwefelsäure eine befriedigende Erklärung findet, so fällt doch, abgesehen von der wenig einfachen Erklärung seiner Bildung, gegen diese Ansicht hauptsächlich der Umstand schwer ins Gewicht, dass die Substanz so ganz andere Eigenschaften hat, wie das Trichlormethylsulfonchlorid. Auch ist es an und für sich ganz unwahrscheinlich, dass das Dichlormethylsulfonchlorid in jedem Verhältnisse und unzersetzt mit Wasser mischbar sei. — Es ist kaum nöthig, das wirkliche Dichlormethylsulfonchlorid aus der Dichlormethylschwefelsäure und Fünffach-Chlorphosphor darzustellen, um sich zu vergewissern, dass dasselbe ein ganz anderer Körper ist, als jenes Dichlormethylensulfon.

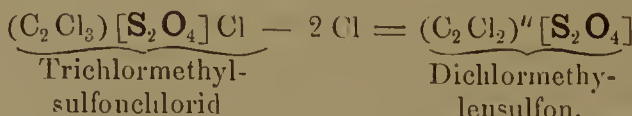
Man kennt das Dichlormethylensulfon bislang nur in saurer wässriger Lösung. Es bildet sich unter Ausscheidung von Schwefel durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Trichlormethylsulfonchlorids: $(C_2Cl_3)[S_2O_4]Cl + 2HS = (C_2Cl_2)[S_2O_4] + 2HCl + 2S$, oder durch nascirenden Wasserstoff beim Auflösen von Zink in der mit Salzsäure angesäuerten alkoholischen Lösung jenes Chlorids. Es wird ferner leicht gebildet durch Digeriren von concentrirter Zinnchlorürlösung mit dem Chlorid, welches sich darin in grosser Menge und unter Wärmeentwickelung löst.

Für die meisten Zwecke am vortheilhaftesten stellt man sich die Verbindung durch Eintragen des möglichst zerkleinerten Chlorids in schwach erwärmte, wässrige schweflige Säure dar unter fortwährendem Einleiten von schwefligsaurem Gas, bis Alles gelöst ist. Rascher noch er-

[1]) Comptes rend. des traveaux de Chimie, 1845, S. 197; auch dessen Traité de Chimie organique Bd. I, S. 59.

folgt die Reduction durch schweflige Säure in alkoholischer Lösung. Die überschüssige schweflige Säure lässt sich hernach leicht durch Erhitzen, am besten in einem Kohlensäurestrom, entfernen.

Unter allen Umständen geschieht die Umwandlung des Trichlormethylsulfonchlorids in Dichlormethylensulfon durch einfache Entziehung zweier Atome Chlor:



$$\underbrace{(C_2Cl_3)[S_2O_4]Cl}_{\text{Trichlormethyl-sulfonchlorid}} - 2\,Cl = \underbrace{(C_2Cl_2)''[S_2O_4]}_{\text{Dichlormethylensulfon.}}$$

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Lösung, welche ausser dem Dichlormenthylensulfon stets Salzsäure, bei Anwendung von schwefliger Säure als Reductionsmittel auch reichlich Schwefelsäure enthält, besitzt folgende Eigenschaften:

Sie ist farb- und geruchlos, hat grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen und sich damit zu Schwefelsäure und Chlorkohlenoxyd zu oxydiren: $(C_2Cl_2)[S_2O_4] + 4\,O = [S_2O_4]O_2 + C_2O_2Cl_2$, welches letztere dann gewöhnlich gleich weiter in Kohlensäure und Salzsäure zerfällt. Sie lässt sich deshalb nicht durch Abdampfen an der Luft concentriren. Wird etwas davon auf eine ebene Fläche ausgegossen, so dass sie der Luft eine möglichst grosse Oberfläche darbietet, so verbreitet sich rasch ein unerträglich erstickender Geruch nach Chlorkohlenoxyd.

Durch Einleiten von Chlor entsteht ein copiöser Niederschlag von regenerirtem Trichlormethylsulfonchlorid. — Brom bewirkt eine gleiche Fällung, wobei wahrscheinlich Bromdichlormethylsulfonbromid entsteht: $(C_2Cl_2)[S_2O_4] + 2\,Br = (C_2BrCl_2)[S_2O_4]Br$.

Mit den starken, in Wasser löslichen Basen verwandelt es sich beim Kochen, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in dichlormethylschwefelsaures Salz.

Wird die durch Reduction des Chlorids mit schwefliger Säure erhaltene Lösung des Dichlormethylensulfons mit überschüssiger Salzsäure vermischt und Zink hinzugebracht, so bewirkt der nascirende Wasserstoff eine noch weiter gehende Reduction, zu Zweifach-Schwefelmethyl oder Methylsulfhydrat: $(C_2Cl_2)S_2O_4 + 10\,H = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2 + 4\,HO + 2\,HCl$ (Endemann).

Methylschweflige Säure.

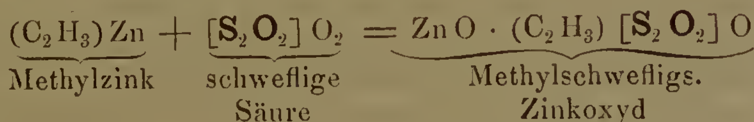
Zusammensetzung: $HO.(C_2H_3)[S_2O_2]O$. — Diese von Hobson[1]) entdeckte und Methylodithionsäure genannte Säure ist ein Derivat der schwefligen Säure; sie enthält nämlich eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome derselben durch Methyl substituirt, und

[1]) Quarterly Journal of the Chemical Society Bd. 10, S. 243; im Auszuge Annalen der Chemie Bd. 106, S. 287.

steht demnach zur schwefligen Säure genau in demselben Verhältnisse, wie die Methylschwefelsäure zur Schwefelsäure.

Die methylschweflige Säure ist im freien Zustande eine sehr unbeständige Verbindung. Ihre wässrige Lösung, wie man sie durch genaues Ausfällen der Lösung des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält, schmeckt und reagirt sauer, und zersetzt kohlensaures Silberoxyd unter Bildung von methylschwefligsaurem Silberoxyd. Nach kurzer Zeit schon beginnt sie, selbst in sehr verdünnter Lösung, sich zu zersetzen und Schwefel abzuscheiden, verhält sich also in dieser Beziehung der unterschwefligen Säure ähnlich. Wie diese ist sie in Verbindung mit Metalloxyden beständig.

Sie wird nach Hobson in Verbindung mit Zink sehr leicht durch Einleiten von trockner schwefliger Säure in eine von aussen sehr gut abzukühlende ätherische Lösung von Zinkmethyl gewonnen, so wie letztere bei der Darstellung im Frankland'schen Digestor aus demselben abdestillirt. Die schweflige Säure wird rasch und unter so starker Wärmeentwickelung absorbirt, dass die Zinkmethyllösung, wenn nicht sehr gut abgekühlt wird, sich bis zum Kochen erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das gebildete methylschwefligsaure Zinkoxyd als weisse, krystallinische Masse in reichlicher Menge ab.



Die Verwandlung des Zinkmethyls in dieses Salz ist so vollständig, dass keine Spur davon unzersetzt bleibt, wenn eine hinreichende Menge schwefliger Säure vorhanden war.

Methylschwefligsaure Salze. Die Salze mit metallischer Basis sind sämmtlich in Wasser löslich und krystallisirbar.

Methylschwefligsaurer Baryt: $BaO.(C_2H_3)S_2O_3$. Dieses Salz wird leicht erhalten, dadurch dass man die wässrige Lösung der Zinkverbindung mit überschüssigem Aetzbaryt versetzt, und aus der vom Zinkoxydhydrat abfiltrirten Lösung den überschüssigen Baryt mit Kohlensäuregas fällt. Beim Eindampfen der klaren Salzlösung setzt es sich als farb- und geruchloser, krystallinischer Körper ab. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt bei langsamer Verdunstung desselben im Vacuum über Schwefelsäure in Würfeln, welche sich zu Octaëdern gruppiren. In Alkohol und Aether ist es unlöslich, und wird durch ersteren aus concentrirter, wässriger Lösung als weisses Pulver gefällt. Das bei 100° C. getrocknete Salz ist wasserfrei; es verträgt Erhitzen auf 170° C., ohne zersetzt zu werden.

Methylschwefligsaurer Kalk: $CaO.(C_2H_3)S_2O_3$ (bei 100° C.), wird wie das Barytsalz aus der Zinkverbindung durch Fällen mit Kalkhydrat dargestellt. Wird die durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreite Lösung eingedampft und zuletzt im Vacuum

über Schwefelsäure concentrirt, so hinterbleibt es schliesslich als feste, weisse Masse. Es ist in Wasser ausserordentlich löslich und hat deshalb nicht krystallisirt erhalten werden können. Die Lösung schmeckt unangenehm und etwas bitter. In Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Methylschwefligsaure Magnesia: $MgO.(C_2H_3)S_2O_3 + HO$ (bei 100° C.); lässt sich durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia oder durch Fällen des Zinksalzes mit Magnesia darstellen. Beim Eindampfen der Lösung setzt es sich als eine Masse kleiner, farbloser Krystalle ab. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

Methylschwefligsaures Zinkoxyd: $ZnO.(C_2H_3)S_2O_3$. Seine Darstellung ist schon oben beschrieben. Um es rein zu gewinnen, braucht man die weisse, krystallinische Substanz, welche sich beim Einleiten von schwefliger Säure in ätherische Zinkmethyllösung absetzt, nach dem Abpressen nur kurze Zeit in den luftverdünnten Raum zu bringen, wo die adhärirende schweflige Säure und der Aether verdunsten. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich, aus dieser Lösung aber nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten. Es ist geruch- und farblos, besitzt einen unangenehmen, schwach bitteren Geschmack; es verträgt 100° C., aber wenige Grade darüber erfährt es Zersetzung, wobei es sich schwärzt und sehr übel riechende Dämpfe ausstösst.

Methylschwefligsaures Nickeloxydul wird durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Nickeloxydul als grasgrüne Lösung erhalten, welche selbst bei langsamer Verdunstung im Vacuum Zersetzung erleidet. Es trocknet schliesslich zu einer amorphen, schmutzigen, röthlich gelb gefärbten Masse ein. — Auch das Kupfersalz ist sehr unbeständig. — Das Silbersalz, durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in der wässrigen Säure bereitet, wird beim Eindampfen der Lösung, wie auch durch das Licht sehr rasch zerlegt.

Methylschwefligsaures Aethyloxyd. Wird eine Mischung des Barytsalzes mit ätherschwefelsaurem Kali erhitzt, so erfolgt erst bei hoher Temperatur eine Reaction, und dann geht eine ölige Flüssigkeit nebst grossen Mengen schwefliger Säure über. Das Oel, über Chlorcalcium getrocknet und im luftverdünnten Raume rectificirt, hat eine strohgelbe Farbe und eigenthümlichen Fischgeruch. Es ist aber keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge wahrscheinlich von methylschwefligsaurem Aethyloxyd mit Zersetzungsproducten desselben.

Aethylschwefelsäure.

Syn. Sulfäthylschwefelsäure; Aethyldithionsäure; Aethylunterschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.(C_4H_5)[\mathbf{S_2O_4}]O$. — Sie ist isomer mit der noch darzustellenden äthyloxydschwefligen Säure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.[\mathbf{S_2O_2}]O_2$.

Die Aethylschwefelsäure[1]) hinterbleibt beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösung als dickes, ölartiges Liquidum von 1,3 specif. Gewicht. Sie hat einen stark sauren, unangenehmen Geschmack, ist geruchlos, in Wasser und Alkohol leicht löslich, und zieht aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an. Sie verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, und lässt sich mit gewöhnlicher Salpetersäure bis 100° C. erhitzen, ohne verändert zu werden.

Ihre Darstellung geschieht durch Oxydation des Methylsulfhydrats, Zweifach-Schwefeläthyls oder Aethylrhodanürs mit Salpetersäure. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Methylsulfhydrats wählt man besser eine der beiden anderen Verbindungen. Man erhitzt sie mit etwa dem gleichen Volumen mässig concentrirter Salpetersäure in einer tubulirten Retorte, deren aufwärts gerichteter Hals mit dem unteren Ende eines Kühlrohres communicirt. Die Reaction ist zu Anfang ziemlich heftig. Die Mischung wird hernach so lange im gelinden Sieden erhalten, bis keine Oeltropfen mehr wahrnehmbar sind. Jene Schwefelverbindungen werden hierdurch fast vollständig in Aethylschwefelsäure verwandelt. Wenn die Salpetersäure nicht zu concentrirt war, so bildet sich nur wenig Schwefelsäure; bei Anwendung von Schwefelcyanäthyl entweichen mit dem Stickoxyd und der salpetrigen Säure zugleich noch die Zersetzungsproducte des Cyans.

Die gewonnene saure Flüssigkeit wird zur Verjagung aller Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingekocht, und die verdünnte, wässrige Lösung dieses Syrups, zur Entfernung beigemengter Schwefelsäure, mit kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Baryt gesättigt. Will man die Aethylschwefelsäure absolut rein haben, so ist es zweckmässig, das Blei- oder Barytsalz durch Eindampfen ihrer Lösungen krystallisiren zu lassen und aus der Lösung dieser Krystalle die Säure abzuscheiden. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird erst über freiem Feuer, dann im Wasserbade und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt.

Die Aethylschwefelsäure zerlegt sich bei starkem Erhitzen und giebt Dämpfe von Schwefelsäure und zuletzt schweflige Säure aus. — Fünffach-Chlorphosphor verwandelt die an Natron oder eine andere starke Base gebundene Säure beim Erhitzen der trocknen Mischung in Aethylsulfonchlorid (s. d.).

Aethylschwefelsaure Salze. Sie sind durchweg in Wasser löslich und krystallinisch. Man stellt sie am zweckmässigsten durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit den betreffenden Metalloxyden oder kohlensauren Salzen dar. Beim Erhitzen zerlegen sie sich unter Ausgabe stinkender, schwefelhaltiger Producte, welche mit violetter Flamme unter Bildung von schwefliger Säure verbrennen, mit Hinter-

[1]) Löwig und Weidmann, Annalen der Chemie Bd. 35, S. 346. — Muspratt, daselbst Bd. 65, S. 253, und Bd. 76, S. 289.

lassung von kohlehaltigem Schwefelmetall. — Der beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat bleibende Rückstand entwickelt mit Salzsäure schweflige Säure.

Aethylschwefelsaures Kali: $KO . (C_4 H_5) S_2 O_5 + HO$, ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol; scheidet sich aus der wässrigen Lösung beim Verdunsten in farblosen, blättrigen Krystallen, aus heisser alkoholischer Lösung in seideglänzenden Blättchen ab. Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser bei 100° C.

Aethylschwefelsaures Natron: $NaO . (C_4 H_5) S_2 O_5$ (bei 100° C.), gleicht sehr dem Kalisalze, ist an der Luft zerfliesslich, in Alkohol schwer löslich, lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen.

Das Ammoniaksalz hinterbleibt beim Verdunsten der überschüssiges Ammoniak enthaltenden wässrigen Lösung als krystallinische, an der Luft zerfliessliche Salzmasse, deren verdünnte wässrige Lösung beim Erwärmen Ammoniak ausgiebt, und zuletzt ein saures Salz hinterlässt, welches aus der syrupdicken Flüssigkeit in breiten Tafeln anschiesst. Dasselbe ist ebenfalls zerfliesslich, in Alkohol leicht löslich.

Aethylschwefelsaurer Baryt: $BaO . (C_4 H_5) S_2 O_5 + HO$, krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen, schiefen rhombischen Tafeln. Er ist in absolutem Alkohol unlöslich, und wird dadurch aus der wässrigen Lösung in weissen Krystallflocken gefällt. Er verliert sein Wasseratom schon unter 100° C.

Aethylschwefelsaurer Kalk: $CaO . (C_4 H_5) S_2 O_5$ (bei 100° C.), farblose, luftbeständige, dem Barytsalz ähnliche, in Alkohol lösliche, Wasser enthaltende Krystalle.

Das Magnesiasalz krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in Säulen mit Krystallwasser, welches bei 100° C. fortgeht.

Das Eisenoxydulsalz bildet sich durch Auflösen von Eisen in heisser, concentrirter Säure unter Wasserstoffgasentwickelung. Es schiesst beim Erkalten in farblosen, auch in Alkohol leicht löslichen Säulen an.

Das Manganoxydulsalz bildet in Alkohol lösliche, dem Magnesiasalze ähnliche, säulenförmige Krystalle.

Aethylschwefelsaures Zinkoxyd: $ZnO . (C_4 H_5) S_2 O_5 + 7 HO$, schiesst aus heiss gesättigter Lösung in dendritisch vereinigten, undeutlichen Krystallen an, welche an trockner Luft verwittern, an feuchter Luft Wasser anziehen. Das lufttrockne Salz verliert bei 120° C. 2 At., und bei 180° C. noch weitere 3 At. Krystallwasser, behält also bei dieser Temperatur noch 2 At. Wasser zurück.

Aethylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO . (C_4 H_5) S_2 O_5 + HO$, krystallisirt aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung in farblosen Blättern oder Tafeln, giebt bei 100° C. sein Krystallwasser aus.

Aethylschwefelsaures Kupferoxyd: $CuO . (C_4 H_5) S_2 O_5 + 5 HO$,

krystallisirt in hellblauen, durchsichtigen Tafeln, dem Barytsalze ähnlich; die Krystalle geben bei 120° C. nur 2 At. Wasser aus. Es ist in Alkohol löslich.

Aethylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_4H_5)S_2O_5$. Die heiss gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer aus farblosen Krystallblättern bestehenden Salzmasse. Es ist in Alkohol löslich, und verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne sich zu zersetzen.

Chloräthylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$. — Sie entsteht [1]) leicht aus dem später zu beschreibenden Chloräthylsulfonchlorid durch Zersetzung mit Wasser, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen; am besten durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung des Chlorids mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. Es resultirt eine klare oder schwach getrübte hellbräunliche, stark saure Flüssigkeit, welche ausser Salzsäure und Chloräthylschwefelsäure noch die Zersetzungsproducte der Verbindungen enthält, welche dem noch nicht rein erhaltenen Chloräthylsulfonchlorid in geringer Menge beigemischt waren.

Um die Säure rein zu gewinnen, verjagt man am besten zunächst die freie Salzsäure durch Eindampfen, zuletzt im Wasserbade, und neutralisirt, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, mit kohlensaurem Bleioxyd oder Silberoxyd, bringt die Salze durch Eindampfen der Lösung (bei dem Silbersalze im Vacuum unter Ausschluss des Lichtes) zur Krystallisation, und zerlegt die noch einmal umkrystallisirten und dann wieder in Wasser gelösten reinen Salze durch Schwefelwasserstoff. — Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte saure Flüssigkeit verträgt Siedhitze, ohne sich zu verändern. Wenn man sie durch Eindampfen, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, zu einer gewissen Concentration gebracht hat, so krystallisirt die reine Chloräthylschwefelsäure aus. Die Krystalle sind ausserordentlich zerfliesslich und schmelzen sehr leicht bei mässiger Wärme. Sie ist auch in Alkohol leicht löslich.

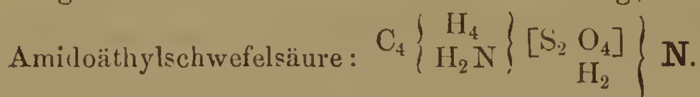
Es gelingt nicht, das Chlor der Chloräthylschwefelsäure durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure oder durch den am — Pol eines kräftigen galvanischen Stroms auftretenden Wasserstoff in saurer Lösung durch dieses Element zu ersetzen. Sehr leicht dagegen erfolgt der Austausch des Chloratoms gegen Wasserstoff durch Elektrolyse einer schwach alkalischen Lösung von chloräthylschwefelsaurem Salz, so wie auch durch Behandlung der Salze mit Natriumamalgam in der Kälte. Die Chloräthylschwefelsäure stimmt in diesem Verhalten mit der Seite 751 beschriebenen Monochlormethylschwefelsäure überein.

---

[1]) Kolbe, Annalen der Chemie Bd. 122, S. 37 ff.

Durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge erfährt die Chloräthylschwefelsäure sehr leicht und, wie es scheint, vollständige Zersetzung in Chlormetall und oxyäthylschwefelsaures Salz.

Wird die mit Ammoniak vollkommen gesättigte wässrige Lösung der Säure in hermetisch verschlossener Röhre anhaltend auf 100⁰ C., oder noch besser mehrere Stunden lang auf 140⁰ C. erhitzt, so entsteht Amidoäthylschwefelsäure (Taurin) und Chlorammonium. Wird sie in alkoholischer Lösung mit Ammoniakgas gesättigt und dann auf jene Temperatur erhitzt, so entsteht kein Taurin, sondern eine andere Verbindung von nicht ermittelter Zusammensetzung, vielleicht das Amid der


Amidoäthylschwefelsäure: $\left.\begin{matrix} C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] \\ H_2 \end{matrix}\right\} \mathbf{N}$.

Die chloräthylschwefelsauren Salze sind in Wasser löslich und erleiden zum Theil durch Kochen dieser Lösung eine Zersetzung in Chlormetall und Oxyäthylschwefelsäure. Man erhält sie leicht durch Neutralisation der wässrigen Säure mit den kohlensauren Metalloxyden. Nur das Silbersalz ist bis jetzt analysirt und beschrieben.

Chloräthylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]\, O$, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss in grossen, klaren, rhombischen Prismen. Es wird am Lichte bald geschwärzt; die wässrige Lösung scheidet beim Kochen Chlorsilber ab, doch bleibt diese Zersetzung selbst bei mehrtägigem Erhitzen unvollständig. — Wird das mit concentrirtester Ammoniakflüssigkeit gemischte Salz in hermetisch verschlossenem Rohr einige Stunden auf 140⁰ C. erhitzt, so enthält die Flüssigkeit hernach Amidoäthylschwefelsäure und in Ammoniak gelöstes Chlorsilber. Es ist leicht, auf diese Weise reines Taurin darzustellen.

Amidoäthylschwefelsäure (Taurin).


Zusammensetzung: $HO.C_4H_6NS_2O_5 = HO.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]\, O$.

Sie ist isomer mit dem Bd. I, S. 724 beschriebenen schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak.

Das Taurin ist 1824 von L. Gmelin[1]) als Bestandtheil der Ochsengalle entdeckt, unlängst im ungebundenen Zustande auch in anderen Organen und einzelnen Secreten des Thierkörpers gefunden, so im Lungengewebe und den Nieren des Ochsen (Cloëtta[2]), ferner im Blute, im Harne, im Darminhalte und in Transsudaten, von Valenciennes und Fremy[3]) in der Muskelfaser der Auster und des Dinten-

---

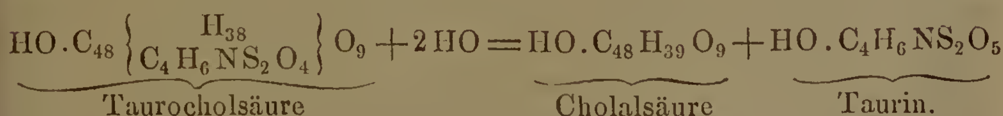
[1]) Tiedemann und Gmelin, die Verdauung, Bd. 1, S. 43 und 60. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 99, S. 289. — [3]) Compt. rend. de l'Academie Bd. 41, S. 735.

fisches. Nach Städeler und Frerichs[1]) findet es sich in ansehnlicher Menge im Schliessmuskel der Auster, auch in den Kiemen derselben, so wie in den Organen verschiedener Plagiostomen.

Nachdem Redtenbacher[2]) den früher übersehenen Schwefelgehalt des Taurins nachgewiesen und seine Zusammensetzung festgestellt hat, ist es Strecker[3]) zuerst gelungen, den Körper künstlich darzustellen, durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak. Eine andere Methode der künstlichen Gewinnung desselben, welche eine reichliche Ausbeute gewährt, besteht in der Zersetzung der oben beschriebenen Chloräthylschwefelsäure durch Ammoniak[4]).

Das Taurin besitzt, wie wenige andere Körper, ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, und schiesst aus wässriger Lösung leicht in grossen, regelmässigen Krystallen an. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen des monoklinometrischen Systems, mit vier- oder sechsseitiger Zuspitzung, welche zwischen den Zähnen knirschen. Es ist geruch- und geschmacklos, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser (15,5 Thle. von 12^0 C.) weniger leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt kaum bemerkbar sauer; starker Alkohol bewirkt darin noch bei ziemlicher Verdünnung eine starke Trübung, in gesättigter Lösung einen copiösen Niederschlag, welcher aus unzähligen kleinen Taurinprismen besteht, deren besonders unter dem Mikroskop deutlich erkennbare, charakteristische Form die Gegenwart dieses Körpers leicht erkennen lässt. Diese Fällung des Taurins durch Alkohol erfolgt nur in neutraler oder saurer, nicht aber in alkalischer Lösung.

Zur Darstellung des Taurins ist die Ochsengalle das geeignetste und ergiebigste Material. Diese Galle enthält das Taurin nicht im freien Zustande, sondern in ähnlicher Verbindungsweise, wie die Amidoessigsäure (Glycocoll) in der Hippursäure vorhanden ist. Der eine Bestandtheil der Galle nämlich, die an Natron gebundene Taurocholsäure, enthält das Radical des Taurins: $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} [S_2 O_4]$, als Substitut eines der Radicalwasserstoffatome der Cholalsäure: $HO . C_{48} H_{39} O_9$, und zerfällt, ähnlich der Hippursäure, beim Erhitzen mit starken Basen oder mit Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers leicht in Cholalsäure und Taurin:



$$\underbrace{HO . C_{48} \left\{ \begin{matrix} H_{38} \\ C_4 H_6 N S_2 O_4 \end{matrix} \right\} O_9}_{\text{Taurocholsäure}} + 2 HO = \underbrace{HO . C_{48} H_{39} O_9}_{\text{Cholalsäure}} + \underbrace{HO . C_4 H_6 N S_2 O_5}_{\text{Taurin.}}$$

Wird diese Zersetzung durch Kochen mit Säuren bewirkt, so erfährt die Cholalsäure eine weitere Umwandlung durch Verlust von 2 At. Wasser

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 73, S. 48. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 62, S. 170. — [3]) Daselbst Bd. 91, S. 97. — [4]) Daselbst Bd. 122, S. 33.

zunächst in Choloidinsäure, und sodann durch Ausgabe von noch zwei anderen Atomen Wasser in Dyslysin, welche beide sich als harzige, in Wasser unlösliche Massen ausscheiden. — Das Taurin bleibt hierbei unverändert.

Die Darstellung des Taurins aus Ochsengalle geschieht daher am einfachsten und raschesten auf die Weise, dass man die Galle mit gewöhnlicher käuflicher Salzsäure vermischt, den hierbei sich bildenden schleimigen Niederschlag abfiltrirt und die saure Flüssigkeit durch Erhitzen bis nahe zum Sieden stark einengt, wobei sich die Choloidinsäure in reichlicher Menge als zähe, harzige Masse abscheidet. Die davon abgegossene saure, wässrige Lösung, welche neben viel Kochsalz und salzsaurem Glycocoll (von der Glycocholsäure der Galle herrührend) das Taurin enthält, wird bis zu dem Punkt weiter eingedampft, dass ein grosser Theil des Kochsalzes auskrystallisirt, und die hiervon getrennte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit starkem Alkohol vermischt. Der dadurch bewirkte reichliche krystallinische Niederschlag, ein Gemenge von Kochsalz und Taurin, wird auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und wieder in möglichst wenig heissem Wasser gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Taurin ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser meist völlig rein. — Um das in den Mutterlaugen zurückbleibende Taurin noch zu gewinnen, dampft man sie bei Siedhitze so weit ein, dass sich der grösste Theil des Kochsalzes absetzt, und fällt die heiss davon abgegossene Lösung nach dem Erkalten wie vorhin mit Alkohol.

Noch vortheilhafter gewinnt man nach Gorup-Besanez [1]) das Taurin auf die Weise, dass man die rohe Ochsengalle oder besser die wässrige Lösung der mit Thierkohle gereinigten und darauf mit etwas Darmschleim versetzten Galle so lange sich selbst überlässt, bis eine deutlich saure Reaction eingetreten ist, dann mit Essigsäure fällt, die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne eindampft und den Rückstand mit starkem Alkohol auszieht. Das hierbei ungelöst bleibende Taurin ist nach ein-, höchstens zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein.

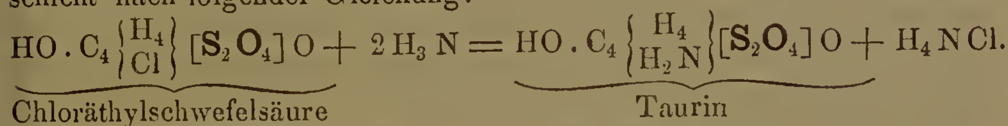
Die künstliche Darstellung des Taurins geschieht nach Strecker auf folgende Weise. Man erhitzt trocknes isäthionsaures Ammoniak so lange auf 220° C., bis das Salz 10 bis 12 Procent am Gewicht verloren hat. Dasselbe schmilzt dabei zuerst, wird aber hernach wieder fest und erscheint dann gefärbt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Alkohol versetzt, welcher gefärbte Flocken niederschlägt, abfiltrirt, und dann durch reichlicheren Zusatz von Alkohol das Taurin gefällt. Dasselbe scheidet sich gleich in farblosen Krystallen ab und besitzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die charakteristischen Formen des Taurins [2]).

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 59, S. 130.

[2]) Diese Darstellungsmethode ist nicht so einfach wie sie scheint. Es ist mir und auch anderen Chemikern nicht gelungen, Taurin auf diese Weise zu gewinnen.

Die künstliche Bildung des Taurins aus Chloräthylschwefelsäure gelingt leicht, wenn man die rohe Säure, wie man sie durch Zerlegung des Chloräthylsulfonchlorids mit Wasser gewinnt, nach dem Verjagen der beigemengten Salzsäure mit Ammoniak neutralisirt, und das trockne Ammoniaksalz mit concentrirtestem, wässrigem Ammoniak im grossen Ueberschuss mehrere Stunden lang im hermetisch verschlossenen Rohr auf 140° C. erhitzt. Die Flüssigkeit wird hernach durch Kochen vom Ammoniak befreit und der erzeugte Salmiak durch Kochen mit überschüssigem Bleioxydhydrat zerlegt. Die vom basischen Chlorblei abfiltrirte, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Lösung setzt nach dem Eindampfen Taurin in reichlicher Menge ab. Seine Bildung geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O}_{\text{Chloräthylschwefelsäure}} + 2\,H_3N = \underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O}_{\text{Taurin}} + H_4NCl.$$

Gewöhnlich ist bei dieser Darstellung dem Taurin noch eine andere, in weissen undurchsichtigen Krystallwarzen sich abscheidende Substanz beigemengt, vielleicht das Amid des Taurins: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}[S_2O_4]\\H_2\end{matrix}\right\}N.$ Um dieselbe zu entfernen, kocht man das Product so lange mit Kalilauge, bis kein Ammoniakgeruch mehr bemerklich ist, vermischt die hernach stark eingeengte alkalische Flüssigkeit mit dem zwanzigfachen Volumen absoluten Alkohols, welcher das Taurin in alkalischer Lösung nicht fällt, und versetzt die klar abfiltrirte, zur Verjagung des Alkohols mit Wasser gekochte, und auf ein kleineres Volumen wieder eingedampfte Lösung, nachdem sie mit Salzsäure schwach angesäuert ist, abermals mit Alkohol. Das nun gefällte Taurin ist schneeweiss und nur noch mit etwas Chlorkalium gemengt, von welchem es durch Umkrystallisiren leicht befreit werden kann.

Verbindungen und Verwandlungen des Taurins. Das Taurin ist ein fast ganz indifferenter Körper, und unfähig, sich mit Säuren nach Analogie anderer Amidosäuren zu verbinden. Dagegen besitzt es schwach saure Eigenschaften, wiewohl es nicht gelungen ist, Salze von constanter Zusammensetzung damit hervorzubringen. Dass es fähig ist, mit Basen sich chemisch zu verbinden, erhellt deutlich daraus, dass es aus alkalischer, wässriger Lösung nicht durch Alkohol gefällt wird. Die sauren Eigenschaften sind übrigens so schwach, dass sie von denen der Kohlensäure überwogen werden, so dass das Taurin durch Einleiten von Kohlensäure in seine alkoholische alkalische Lösung vollständig gefällt wird.

Bleioxydhydrat wird von heisser Taurinlösung in sehr beträchtlicher Menge aufgenommen, und die klar filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten nur wenig. Durch Kohlensäure wird das Bleioxyd daraus gefällt. — Kohlensaures Bleioxyd wird von kochender Taurinlösung nicht zersetzt.

Salpetrige Säure[1]) verwandelt das Taurin beim Einleiten in verdünnte salpetersaure Lösung desselben unter Stickgasentwickelung in Oxyäthylschwefelsäure (Isäthionsäure).

Wird die Lösung des Taurins in überschüssiger Kalilauge langsam zur Trockne eingedampft, so erfolgt in einem bestimmten Zeitpunkt eine reichliche Entwickelung von Ammoniak, ohne dass Schwärzung eintritt, und der Rückstand enthält dann schwefligsaures Kali.

Taurin, für sich erhitzt, schmilzt, bräunt sich, und giebt unter Aufblähen süsslich brenzlich riechende, flüchtige Producte aus.

Wird Taurin bei Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Natron oder von einer alkalischen Basis mit Gallenblasenschleim gemengt, und an einem mässig warmen Orte mehrere Tage sich überlassen, so tritt eine Gährung ein, welche sich durch faulig ammoniakalischen Geruch und Auftreten von kohlensaurem Ammoniak bemerklich macht. Das Taurin wird hierbei allmälig völlig zerstört. Im Rückstande findet sich schwefligsaures Salz (Buchner).

Oxyäthylschwefelsäure (Isäthionsäure).

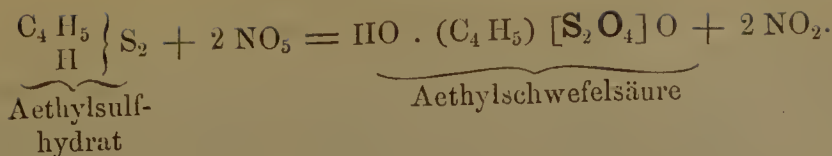
Zusammenzetzung: $HO . C_4 H_5 S_2 O_7 = HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H O_2 \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] O.$

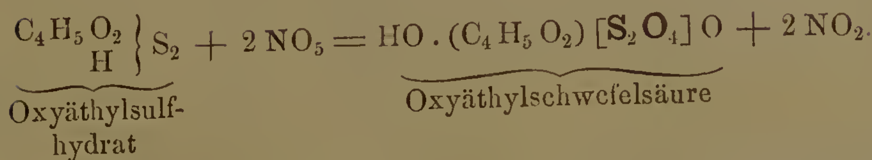
Diese der Aetherschwefelsäure isomere Säure ist identisch mit der Bd. I, S. 133 beschriebenen Isäthionsäure, welche zugleich mit Aetherschwefelsäure aus dem neutralen schwefelsauren Aethyloxyd durch Behandlung mit Wasser entsteht, und sich von dieser leicht veränderlichen Säure durch grosse Beständigkeit auszeichnet. Die a. a. O. ausgesprochene Vermuthung, dass die Isäthionsäure Oxyäthyl: $C_4 H_5 O_2$, in sogenannter gepaarter Verbindung mit Unterschwefelsäure enthalten möchte, hat insofern Bestätigung gefunden, als man alle die Säuren, welche man früher als gepaarte Unterschwefelsäuren ansah, seitdem als Derivate der zweibasischen Schwefelsäure erkannt hat, in denen die Atomgruppen, welche ehemals als Paarling der gepaarten Unterschwefelsäuren galten, als Substitute für ein Atom extradicalen Sauerstoff der Schwefelsäure fungiren. — Die Isäthionsäure gilt in diesem Sinne als das Derivat der Schwefelsäure, welches Oxyäthyl an Stelle des einen Sauerstoffatoms enthält.

Nach Carius[2]) bildet sich die Oxyäthylschwefelsäure auf dieselbe Weise (nämlich durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure) aus dem Oxyäthylsulfhydrat, wie die Aethylschwefelsäure aus dem Aethylsulfhydrat:

---

[1]) W. Gibbs, Silliman's Americal Journal [2] Bd. 25, S. 30. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 124, S. 260.





Als Oxyäthylsulfhydrat bezeichne ich die von Carius Aethylenmonosulfhydrat benannte Verbindung, die derselbe aus dem sogenannten Aethylenoxychlorid: $C_4H_4ClO.HO$, welches sich auch als Oxyäthylchlorid: $(C_4H_5O_2)Cl$, betrachten lässt, durch Behandlung mit Kaliumsulfhydrat dargestellt hat.

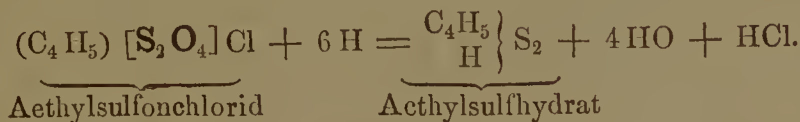
Das Verhalten des isäthionsauren Ammoniaks beim Erhitzen ist bereits S. 770 erörtert.

Die Isäthionsäure wird durch Destillation einer Mischung ihres trocknen Kalisalzes mit Fünffach-Chlorphosphor in Chloräthylsulfonchlorid verwandelt, welches mit Phosphoroxychlorid überdestillirt.

Aethylsulfonchlorid.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)[S_2O_4]Cl$. Man erhält dieses zuerst von Gerhardt und Chancel[1]) dargestellte, später von Vogt[2]) weiter untersuchte Chlorid leicht durch Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von äthylschwefelsaurem Natron und Fünffach-Chlorphosphor. Es geht mit Phosphoroxychlorid über, und kann von demselben durch fractionirte Destillation leicht getrennt werden.

Es ist ein farbloses, zwischen 160° und 170° C. siedendes Liquidum von 1,357 specif. Gewicht bei 22,5° C., mit stechendem, dem ätherischen Senföl ähnlichem Geruch. Es wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zersetzt; bei anhaltendem Erhitzen mit demselben verwandelt es sich in Chloräthylschwefelsäure und Salzsäure. — Aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff reducirt im Status nascens das Aethylsulfonchlorid zu Aethylsulfhydrat:



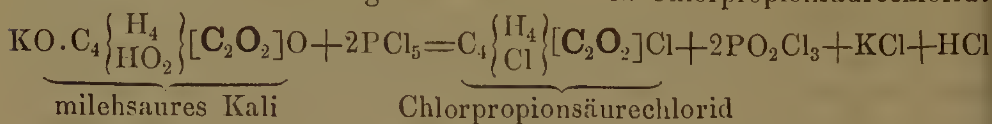
Vielleicht gelingt es, die Reduction durch schwächer wirkende Agentien so zu leiten, dass äthylschweflige Säure: $HO.(C_4H_5)[S_2O_2]O$, resultirt.

---

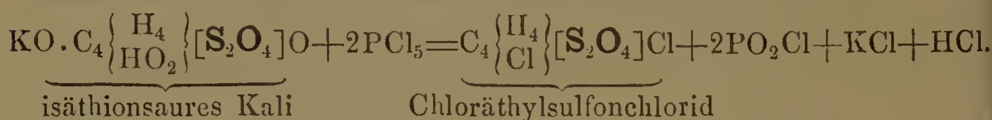
1) Comptes. rend. de l'Acad. Bd. 35. S. 691. — 2) Annalen der Chemie Bd. 119, S. 152.

Chloräthylsulfonchlorid [1]).

Zusammensetzung: $C_5 H_4 S_2 O_4 Cl_2 = C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] Cl$. — Diese der vorigen Verbindung sehr ähnliche Substanz ist noch nicht direct aus derselben hervorgebracht. — Man erhält sie leicht und in reichlicher Menge durch Erhitzen von 6 Thln. (1 Aeq.) fein gepulvertem, trocknem, isäthionsaurem Kali mit 15 Thln. (2 Aeq.) Fünffach-Chlorphosphor. Der Zersetzungsprocess entspricht ganz genau der Bd. I, S. 783 beschriebenen Umwandlung der Milchsäure in Chlorpropionsäurechlorid:



$$\underbrace{KO.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O}_{\text{milchsaures Kali}} + 2 PCl_5 = \underbrace{C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2O_2] Cl}_{\text{Chlorpropionsäurechlorid}} + 2 PO_2Cl_3 + KCl + HCl$$



$$\underbrace{KO.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [S_2O_4] O}_{\text{isäthionsaures Kali}} + 2 PCl_5 = \underbrace{C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [S_2O_4] Cl}_{\text{Chloräthylsulfonchlorid}} + 2 PO_2Cl + KCl + HCl.$$

Das isäthionsaure Kali wird in einer geräumigen Retorte mit pulverigem Chlorphosphor in dem angegebenen Verhältniss überschüttet und beide mit einem knieförmig gebogenen Glasstab möglichst gut gemengt. Erst nach einiger Zeit beginnt die Mischung sich zu erwärmen, sie wird dabei flüssig und geräth zuletzt unter reichlicher Ausgabe von Salzsäure ins Kochen; zugleich destillirt Phosphoroxychlorid in die Vorlage über. Wenn diese heftige Reaction vorüber ist, wird der Retorteninhalt erhitzt. Zuerst geht Phosphoroxychlorid über, später bei verstärktem Feuer besteht das Destillat grösstentheils aus Chloräthylsulfonchlorid. In der Retorte bleibt eine schwärzliche, trockne Salzmasse zurück.

Es gelingt leicht, das bei etwa 200° C. siedende Chloräthylsulfonchlorid durch fractionirte Destillation vom Phosphoroxychlorid zu trennen, aber es ist schwer und bis jetzt noch nicht gelungen, die Verbindung völlig rein darzustellen. Denn theils erfährt sie bei der Siedetemperatur eine partielle Zersetzung, theils bleibt ihr stets etwas Oxyäthylsulfonchlorid von nahezu gleicher Siedetemperatur beigemengt.

Das bei 200° C. übergehende Product ist ein farbloses, an der Luft nicht rauchendes, schweres, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von intensivem, lange haftendem, an ätherisches Senföl stark erinnerndem Geruch. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser sehr langsam zersetzt; beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C. zerlegt es sich in Salzsäure und Chloräthylschwefelsäure. Es löst sich leicht in Kalilauge, mit starker Erhitzung auch in Ammoniak. Was hierbei ausser Salmiak entsteht, ist noch nicht untersucht.

Die Lösung des Chloräthylsulfonchlorids in absolutem Alkohol scheidet, auch wenn sie in hermetisch verschlossener Röhre auf 100° C. erhitzt war, nach Zusatz von Wasser kein chloräthylschwefelsaures Aethyloxyd aus.

---

1) Annalen der Chemie Bd. 122, S. 38.

Aethyltrithionige Säure.

Zusammensetzung: $HO \cdot (C_4H_5)[S_3O_4]O$. — Sie ist von Hobson [1]) entdeckt und bis jetzt die einzig bekannte organische Trithionsäure; sie steht zu der noch unbekannten zweibasischen Säure: $2HO \cdot S_3O_6 = 2HO \cdot [S_3O_4]O_2$, in der nämlichen Beziehung, wie die S. 762 beschriebene methylschweflige Säure zur schwefligen Säure. — Es ist höchst bemerkenswerth, dass sie durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in ätherisches Aethylzink genau unter den nämlichen Bedingungen entsteht, wo aus Methylzink und schwefliger Säure die um 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff ärmere methylschweflige Säure hervorgeht.

Das nach demselben Verfahren gewonnene, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigte Zinksalz giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, während die Siedetemperatur constant 140° C. beträgt, ein stark sauer reagirendes Destillat, welches verdünnte äthyltrithionige Säure enthält. Bei Anwendung concentrirterer Schwefelsäure wird sie vollständig unter Verkohlung und Ausgabe von schwefliger Säure zersetzt.

Die wässrige Säure lässt sich auch aus dem Barytsalz durch genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Wird diese Lösung im Wasserbade eingedampft, so gelingt es zwar nicht, alles Wasser zu entfernen, aber man gewinnt eine concentrirtere Säure mit 5 At. Wasser als ölige Flüssigkeit von angenehmem, stark saurem Geschmack. Sie ist auch in Alkohol löslich.

Die äthyltrithionige Säure ist eine einbasische Säure, ihre neutralen Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, nur das Zinksalz ist schwer löslich.

Aethylthrithionigsaures Natron: $NaO \cdot (C_4H_5)S_3O_5 + HO$. Die wässrige Säure wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und das nachher zur Trockne gebrachte Salz in heissem Alkohol gelöst. Es krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in sehr kleinen, undeutlichen farblosen Nadeln.

Aethyltrithionigsaurer Baryt: $BaO \cdot (C_4H_5)S_3O_5 + HO$, wird durch Fällen der siedenden Lösung des Zinksalzes mit Aetzbaryt dargestellt. Nachdem durch Einleiten von Kohlensäure der Ueberschuss von Baryt entfernt und die Flüssigkeit durch Eindampfen ziemlich concentrirt ist, setzt sich das Salz beim Erkalten auf der Oberfläche als Krystallhäutchen ab. Es ist geruch- und geschmacklos, verliert sein Krystallwasser bei 100° C. und verträgt 170° C., ohne sich weiter zu verändern.

Aethyltrithionigsaures Zinkoxyd: $ZnO \cdot (C_4H_5)S_3O_5 + HO$. Man gewinnt es aus dem rohen, durch Einleiten von schwefliger Säure in ätherisches Aethylzink erhaltenen Zinksalz durch Auflösen und Um-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 102, S. 73.

krystallisiren aus kochendem Wasser Es krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln von eigenthümlichem Geruch, ist in kaltem und warmem Wasser schwer löslich, ebenso in Aether, in kaltem Alkohol fast unlöslich. Von kochendem Alkohol wird es in ziemlicher Menge gelöst. Es behält sein Krystallwasser bei 100⁰ C. zurück.

Jenes rohe Zinksalz ist nach Hobson ein basisches Salz und enthält nach ihm 1 At. Zinkoxydhydrat auf 2 At. der neutralen Verbindung. Da sich daraus das neutrale Salz durch Alkohol und Wasser ausziehen lässt, so ist die rohe Verbindung doch wohl nur ein Gemenge des neutralen Salzes mit Zinkoxydhydrat.

Aethyltrithionigsaures Kupferoxyd: $CuO . (C_4H_5) S_3O_5$, kann durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd oder durch Neutralisiren der Säure mit Kupferoxyd erhalten werden. Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in grünlich blauen, geruchlosen Nadeln, welche aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Es löst sich auch in Alkohol.

Aethyltrithionigsaures Silberoxyd: $AgO . (C_4 H_5) S_3 O_5$, wird durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in der wässrigen Säure erhalten, ist in Wasser leicht löslich und hinterbleibt beim Verdampfen als weisser, krystallinischer Körper. Es wird durch das Licht und auch beim Erhitzen auf 100⁰ C. nicht verändert. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst.

Aethyltrithionigsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . (C_4 H_5) S_3 O_5$. Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von krystallisirtem äthyltrithionigsaurem Baryt und äthersehwefelsaurem Kali im Oelbad. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Der so gereinigte Aether ist eine gelbe, in Wasser untersinkende, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch; er ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Sein Siedepunkt ist nicht bestimmt.

Dioxypropylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_6 H_7 S_2 O_9 = HO . (C_6 H_7 O_4) [S_2O_4] O$. Diese Säure ist kürzlich von Carius[1]) unter dem Namen glycerinmonoschweflige Säure beschrieben. — Die Propylschwefelsäure und Oxypropylschwefelsäure sind noch nicht dargestellt.

Wird das Bd. I, S. 831 beschriebene Lipylchlordioxydhydrat (Chlorhydrin) mit alkoholischer Lösung von Kaliumsulfhydrat behandelt, so entsteht Chlorkalium und die Verbindung: $C_6H_8O_4S_2$, welche Carius Glycerinmonosulfhydrat nennt, die sich auch als Dioxypropylsulfhydrat: $\left.\begin{matrix} C_6 H_7 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$, betrachten lässt. Dieses Sulfhydrat erzeugt mit Salpeter-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 124, S. 226.

säure die Dioxypropylschwefelsäure. Zu ihrer Darstellung giebt Carius folgende Vorschrift:

Ein Aeq. Dioxypropylsulfhydrat wird mit 2 Aeq. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, welche mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen ist, in einem Becherglase auf dem Wasserbade erhitzt. Alsbald erfolgt eine Reaction, und das Sulfhydrat verwandelt sich unter Entwickelung von Stickoxyd und salpetriger Säure in eine schaumige, voluminöse Masse, welche beim längeren Erwärmen sich in der concentrirter werdenden Flüssigkeit allmälig löst. Wenn die Einwirkung beendet und die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft ist, wird mit Wasser verdünnt. Scheidet sich hierbei noch eine flockige Substanz aus von ähnlicher Beschaffenheit, wie jene schaumige Masse, so muss man nach neuem Zusatz von Salpetersäure abermals eindampfen und dies so oft wiederholen, bis der Rückstand sich klar in Wasser löst. — Diese etwas Schwefelsäure und Oxalsäure beigemengt enthaltende Säurelösung wird warm mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, und die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit bei niederer Temperatur, zuletzt im Vacuum, abgedampft.

Die Dioxypropylschwefelsäure hinterbleibt als gummiartige Masse, die an der Luft zu einem stark sauren, syrupartigen Liquidum zerfliesst. Sie wird bei 100° C. schwach gefärbt, aber erst bei viel höherer Temperatur unter Verbreitung eines starken Geruchs nach verkohltem Papier und Zucker zerstört. Die wässrige Lösung verträgt Kochen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Salze der Dioxypropylschwefelsäure sind in Wasser sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar, in starkem Alkohol unlöslich. Sie lassen sich bis 120° C. und darüber erhitzen, ohne zersetzt zu werden; bei starkem Erhitzen verkohlen sie unter Schmelzung und sehr bedeutendem Aufblähen mit Hinterlassung von Kohle und Schwefelmetall.

Dioxypropylschwefelsaures Kali: $KO . (C_6 H_7 O_4) S_2 O_5$, ist eine zerfliessliche, gummiartige Masse, die beim langsamen Eintrocknen unter dem Mikroskop Gruppen von nadelförmigen Krystallen erkennen lässt.

Dioxypropylschwefelsaurer Baryt: $BaO . (C_6 H_7 O_4) S_2 O_5$, gleicht dem Kalisalz, wird an der Luft rasch feucht und klebend.

Dioxypropylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO . (C_6 H_7 O_4) S_2 O_5$, lässt sich von allen Salzen am leichtesten krystallisirt erhalten, es krystallisirt in mikroskopischen kurzen, meist verfilzten Nadeln. Es ist luftbeständig, übrigens dem Barytsalz sehr ähnlich.

Diblei-dioxypropylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO . \left(C_6 \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} O_4\right) S_2 O_5$ (bei 120° C.), von Carius als basisches Salz betrachtet, fällt beim Vermischen der Lösung des vorhergehenden Salzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd als schwerer, anfangs flockiger, rasch körnig werdender Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser und Alkohol

unlöslich, wird von Essigsäure gelöst, auf Zusatz von Ammoniak aber wieder gefällt. Das Salz ist luftbeständig und nimmt beim Liegen an der Luft keine Kohlensäure auf. Es verliert bei 100° bis 120° C. noch gegen 1 Procent hygroskopisches Wasser, ist bei 120° C. wasserfrei.

Das Kupfersalz trocknet bei 100° C. zu einer grünen, durchscheinenden Masse ein, welche an der Luft feucht wird und sich mit intensiv grüner Farbe in Wasser löst.

Amylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.(C_{10}H_{11})[S_2O_4]O$. — Sie ist von Gerathewohl[1]) aus dem Amylsulfhydrat, von Medloc[2]) aus Rhodanamyl durch Oxydation mittelst Salpetersäure dargestellt.

Die Darstellung dieser Säure aus jenen Materialien und ihre weitere Reinigung geschieht auf dieselbe Weise, wie S. 748 bei der Methylschwefelsäure angegeben ist. Sie hinterbleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, als farbloses, stark sauer reagirendes, dickflüssiges Liquidum, welches sich allmälig in eine körnig krystallinische Masse verwandelt (Medloc). Sie zerfliesst an der Luft und zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Verkohlung, mit Ausgabe übel riechender Dämpfe.

Die amylschwefelsauren Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, leicht krystallisirbar, und denen der Aethylschwefelsäure sehr ähnlich.

Amylschwefelsaurer Baryt: $BaO.(C_{10}H_{11})S_2O_5$, krystallisirt in durchsichtigen, fettig anzufühlenden Blättchen ohne Krystallwasser, verträgt Erhitzen auf 160° C., ohne zersetzt zu werden.

Amylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.(C_{10}H_{11})S_2O_5$. Die gesättigte heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse; bei freiwilligem Verdunsten der nicht zu concentrirten Lösung erhält man es in farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Amylschwefelsaures Kupferoxyd: $CuO.(C_{10}H_{11})S_2O_5$, ist schwierig krystallisirt zu erhalten, am besten auf die Weise, dass man die wässrige Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht. Diese Lösung setzt bei freiwilliger Verdunstung in engen Gefässen das Salz in krystallinischen Blättchen ab.

Amylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_{10}H_{11})S_2O_5$, krystallisirt aus nicht zu concentrirter Lösung in farblosen, rhombischen Tafeln; die stärker concentrirte Lösung erstarrt zu einer scheinbar amorphen Gallerte, welche bei 250facher Vergrösserung unter dem Mikroskop als ein aus feinen verwebten Härchen bestehender Filz erscheint.

---

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 34, S. 447. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 69, S. 224.

Phenylschwefelsäure.

Syn.: Sulfophenylsäure, Sulfobenzolsäure, Benzinschwefelsäure, Benzidunterschwefelsäure, Phenyldithionsäure.

Zusammensetzung: HO . $(C_{12}H_5)$ $[S_2O_4]$ O. Sie ist 1834 von Mitscherlich[1]) entdeckt, und durch Auflösen von Benzol in Schwefelsäure erhalten. — Gleichwie zwei und vielleicht mehrere isomere Benzoësäuren existiren, deren Verschiedenheit wahrscheinlich daher rührt, dass sie verschieden constituirte isomere Radikale von der Zusammensetzung des Phenyls: $C_{12}H_5$, enthalten, so giebt es auch, und voraussichtlich eben so viele, isomere Phenylschwefelsäuren von obiger Zusammensetzung mit den nämlichen verschiedenen Phenylradicalen.

Soweit bis jetzt unsere Erfahrungen reichen, ist die Phenylschwefelsäure, welche durch Vereinigung des aus der Benzoësäure gewonnenen Benzols mit Schwefelsäure resultirt, eine andere, wie die aus dem neben Benzol im Steinkohlentheeröl vorkommenden Parabenzol auf gleiche Weise erhaltene Paraphenylschwefelsäure, und wie die von R. Schmitt aus der Sulfanilidsäure resp. aus der Diazophenylschwefelsäure gewonnene Isophenylschwefelsäure. — Ueber den Grund dieser Isomerien wissen wir zur Zeit Nichts

Die aus Benzol erzeugte Phenylschwefelsäure krystallisirt, nachdem ihre wässrige Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft ist, in feinen zerfliesslichen Nadeln. Sie ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar; die wässrige Lösung reagirt stark sauer, und verträgt anhaltendes Kochen und Eindampfen ohne Zersetzung. Wird die syrupdicke Säure stärker erhitzt, so zerlegt sie sich einestheils in Benzol und Schwefelsäure, anderntheils in Schwefelsäure und Sulfobenzid. Nebenher geht eine secundäre Zerlegung unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von schwefliger Säure.

Man erhält die Phenylschwefelsäure leicht durch Eintragen von so viel reinem krystallisirendem Benzol in rauchende Schwefelsäure, als noch davon gelöst wird (Mitscherlich), oder besser durch Vermischen und öfteres Schütteln gleicher Volumina Benzol und concentrirtester englischer Schwefelsäure. Nach Freund[2]) soll dies bei gewöhnlicher Temperatur geschehen, und das überschüssige, obenauf schwimmende Benzol, wenn seine Menge nicht mehr abnimmt, abgehoben und mit neuer Schwefelsäure eben so behandelt werden. Durch gelindes Erwärmen der Mischung wird jene zeitraubende Operation bedeutend vereinfacht und die Vereinigung beider beschleunigt.

Dies stark saure Liquidum, ein Gemisch von Phenylschwefelsäure und freier Schwefelsäure, wird mit viel Wasser verdünnt und durch Eintragen von kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt. Die klar abfiltrirte Lösung des

---

[1]) Annal. der Physik Bd. 29, S. 231. — [2]) Annal. der Chemie Bd. 120, S. 77.

Bleisalzes wird hernach durch Schwefelwasserstoff gefällt, und die vom Schwefelblei getrennte saure Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedampft.

Die so bereitete Säure enthält noch Spuren von Schwefelsäure beigemengt, von dem gelöst gebliebenen schwefelsauren Bleioxyd herrührend. Man trennt sie davon durch genaues Ausfällen mit ein paar Tropfen Barytwasser, oder dadurch, dass man das Bleisalz zum Krystallisiren bringt, und hernach die Lösung der Krystalle mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Salze der Phenylschwefelsäure sind sämmtlich in Wasser löslich und meist gut krystallisirbar.

Phenylschwefelsaurer Baryt: $BaO \cdot (C_{12}H_5) S_2O_5 + HO$. Die rohe Säure wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung des Barytsalzes filtrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird dann nochmals in Wasser gelöst, wobei etwas kohlensaurer Baryt zurückbleibt, und die Flüssigkeit bis zu einer gewissen Concentration gebracht. Das Salz krystallisirt dann beim Erkalten in schönen weissen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen oder Tafeln. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch mehr davon, und krystallisirt bis auf den letzten Tropfen. — Es ist in Wasser leicht, in Alkohol nur wenig löslich. Die Krystalle sind luftbeständig, werden aber im Exsiccator über Schwefelsäure unter Verlust des Krystallwassers undurchsichtig (Freund).

Phenylschwefelsaures Kupferoxyd: $CuO \cdot (C_{12}H_5) S_2O_5 + 6HO$, lässt sich durch Neutralisiren der Säurelösung mit Kupferoxyd oder durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd darstellen. Im letzteren Falle dampft man das etwas überschüssiges schwefelsaures Kupfer enthaltende Filtrat zur Trockne, extrahirt mit Alkohol, und lässt nach Abdestilliren des Alkohols krystallisiren. Es setzt sich aus concentrirter, heisser wässriger, wie auch aus alkoholischer Lösung in grossen, aber sehr dünnen, hellblauen Tafeln ab, beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man gut ausgebildete Krystalle. Es ist luftbeständig und verliert alles Krystallwasser erst bei 180°.

Phenylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_{12}H_5)S_2O_5 + 16HO$[1]) (Freund), krystallisirt in schönen Tafeln, ist in Wasser und Alkohol löslich.

Phenylschwefelsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot (C_{12}H_5)S_2O_5$, erhält man, nach Gericke[2]), durch Erhitzen von phenylschwefelsaurem Bleioxyd mit Jodäthyl in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. Es krystallisirt beim Verdunsten der vom Jodblei abfiltrirten alkoholischen Lösung über Schwefelsäure in feinen Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Es lässt sich nicht verflüchtigen, wird durch Kalilauge wie auch durch Kochen der wässrigen Lösung leicht in Alkohol und Phenylschwefelsäure zerlegt.

---

[1]) Freund hat diesen ungewöhnlich hohen Krystallwassergehalt nicht direct bestimmt, sondern aus dem Ergebniss der Silberbestimmung berechnet. Die von ihm gefundenen 26 Procent Silber passen eben so gut auf die Zusammensetzung eines sauren Silbersalzes ohne Krystallwasser.

[2]) Annalen der Chemie Bd. 100, S. 216.

Bromphenylschwefelsäure[1]).

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix} \right\} [S_2O_4] O$. — Das Bd. I, S. 1047 beschriebene Phenylbromür (durch Einleiten vom Bromdämpfen in siedendes Benzol erhalten) wird von rauchender Schwefelsäure gelöst, und setzt sich, wenn nicht ein zu grosser Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt ist, beim Stehen dieser Lösung an der Luft unter Aufnahme von Wasser krystallinisch ab. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser. Von den Salzen ist bloss das

Bromphenylschwefelsaure Ammoniak: $H_4NO \cdot C_{12}(H_4Br)S_2O_5$, dargestellt. Dasselbe ist in Wasser beinahe unlöslich, und fällt daher beim Vermischen der Säurelösung mit Ammoniak nieder.

Nitrophenylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} [S_2O_4] O$. — Diese Säure ist zuerst von Laurent[2]) dargestellt, und durch Erhitzen von Phenylschwefelsäure mit Salpetersäure erhalten. Zweckmässiger bedient man sich zu ihrer Darstellung, nach Schmitt[3]), des reinen Nitrobenzols, welches man in einem langhalsigen Kolben mit der 5- bis 6fachen Menge stark rauchender Schwefelsäure mischt, worauf man die Mischung an einem mässig warmen Orte unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen lässt, bis einige Tropfen davon, in Wasser gebracht, kein Nitrobenzol mehr abscheiden. Die Mischung darf nicht zu stark erhitzt werden; wenn eine bestimmte Temperaturgrenze überschritten wird, so erfolgt eine heftige, nicht mehr zu hemmende Reaction und die ganze Masse verkohlt unter Ausgabe von schwefliger Säure.

Die saure Flüssigkeit wird mit Vermeidung zu starker Erhitzung in viel Wasser eingetragen, und darauf durch kohlensaures Bleioxyd neutralisirt. Durch Aufkochen des dünnflüssigen Breies und Abfiltriren erhält man das Bleisalz in klarer farbloser Lösung. Wird daraus das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat eingedampft, so erhält man die Nitrosäure in concentrirter Lösung. Dieselbe besitzt selbst bei starker Verdünnung einen intensiv bitteren Geschmack. Durch Schwefelammonium oder Schwefelbarium wird sie in Amidophenylschwefelsäure verwandelt.

Das Ammoniaksalz: $H_4NO \cdot C_{12}(H_4, NO_4)S_2O_5$, krystallisirt. — Das Barytsalz: $BaO \cdot C_{12}(H_4, NO_4)S_2O_5$, scheidet sich aus concentrirte Lösung in warzenförmig gruppirten Krystallen ab.

---

[1]) Couper, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 52, S. 311. — [2]) Comptes rend. de l'Acad. Bd. 31, S. 538. — [3]) Annalen der Chemie Bd. 120, S. 163 ff.

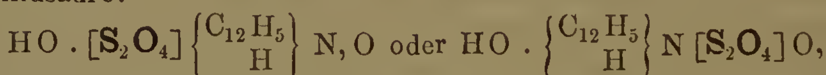
Das nitrophenylschwefelsaure Bleioxyd: $PbO.C_{12}(H_4,NO_4)S_2O_5$, krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in deutlichen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es hat einen süssen, hintennach bitteren Geschmack, ist leicht löslich in Wasser; seine Lösung reagirt schwach sauer.

Amidophenylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O$. — Diese mit der später zu beschreibenden Sulfanilidsäure isomere, und von Laurent, welcher sie aus der Nitroverbindung zuerst darstellte, damit für identisch gehaltene Säure, ist neuerdings von R. Schmitt[1]) genauer untersucht. Derselbe hat nachgewiesen, dass sie mit der Sulfanilidsäure nur isomer, und nicht identisch ist.

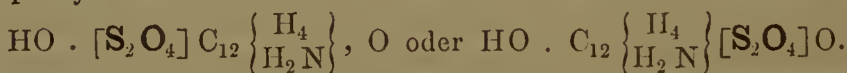
Diese Isomerie ist leicht erklärt. — Die Sulfanilidsäure, welche durch Vereinigung von Schwefelsäure und Anilin: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht, hat eine der Sulfaminsäure: $HO\ .\ [S_2O_4]\ H_2N, O$, entsprechende Zusammensetzung, d. h. sie ist eine Schwefelsäure, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch Anilid: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, ersetzt enthält, $= HO\ .\ [S_2O_4]\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N, O$. Die Amidophenylschwefelsäure dagegen ist eine Schwefelsäure, deren eines extraradicale Sauerstoffatom durch amidirtes Phenyl: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}$, substituirt ist. Die Verschiedenheit ihrer Zusammensetzungsweise lässt sich durch folgende Formeln auch symbolisch ausdrücken.

Sulfanilidsäure:



$$HO\ .\ [S_2O_4]\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N, O \text{ oder } HO\ .\ \left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\,[S_2O_4]\,O,$$

Amidophenylschwefelsäure:



$$HO\ .\ [S_2O_4]\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}, O \text{ oder } HO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O.$$

Zur Darstellung der Amidophenylschwefelsäure empfiehlt Schmitt, die wässrige Lösung des Barytsalzes mit viel Barythydrat zu versetzen, und darauf so lange Schwefelwasserstoff einzuleiten, bis die Flüssigkeit den intensiv bitteren Geschmack der Nitrosäure ganz verloren hat. Aus der braunrothen Flüssigkeit hat sich dann eine grosse Menge Schwefel und unterschwefligsaurer Baryt abgeschieden. Die nach einmaligem Aufkochen davon abfiltrirte Salzlösung, in welche man nöthigen Falls noch einmal Schwefelwasserstoff einleitet, wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dadurch der Baryt ausgefällt.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 120, S. 163.

Beim Eindampfen der vom schwefelsauren Baryt durch Filtration getrennten sauren Flüssigkeit setzt sich die Amidophenylschwefelsäure in schönen, farblosen, langen, spiessigen Krystallen ab. Die sehr concentrirte heisse Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem aus kleinen, kugelförmig gruppirten Nadeln bestehenden Krystallbrei. Man erhält die Amidophenylsäure niemals in den rhombischen Tafeln, in welchen die Sulfanilidsäure unter allen Umständen aus Wasser krystallisirt. Die Krystalle der Amidophenylschwefelsäure enthalten drei Atome Krystallwasser (die der Sulfanilidsäure nur zwei Atome). Sie verlieren dasselbe theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei 100° C.

Die Amidophenylschwefelsäure bedarf 68 Thle. Wasser von 15° C. zur Lösung (die Sulfanilidsäure 112 Thle.). Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, in Aether und Alkohol fast unlöslich. — Brom bewirkt in sehr concentrirter, heisser, wässriger Lösung derselben nur eine Trübung, ohne dass Schwefelsäure gebildet wird, wo hingegen die Sulfanilidsäure schon in verdünnter, heisser, wässriger Lösung durch Brom in Tribromanilin verwandelt wird, welches krystallinisch niederfällt, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure.

Die Salze der Amidophenylschwefelsäure sind nicht untersucht.

Paraphenylschwefelsäure.

Mit diesem Namen bezeichne ich die von Church[1]) aus dem Bd. I, S. 1047 beschriebenen Parabenzol durch Behandlung mit dem vierfachen Volumen rauchender Schwefelsäure dargestellte Säure von gleicher empirischer Zusammensetzung wie die Phenylschwefelsäure. Das Gemisch wird nach mehrtägigem Stehen mit Wasser verdünnt, und durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt das Barytsalz dargestellt.

Wird die aus dem Kupfersalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, so krystallisirt die Paraphenylschwefelsäure schwierig in kleinen, hernach nur wenig zerfliesslichen Prismen (die isomere Phenylschwefelsäure bildet zerfliessliche Krystalle).

Der paraphenylschwefelsaure Baryt: $BaO.(C_{12}H_5)S_2O_5$, hinterbleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum als gummiartiges, nur Spuren von krystallinischer Structur zeigendes, in Aether unlösliches, in absolutem Alkohol nur sehr wenig lösliches Salz, ganz verschieden von dem Barytsalz der Phenylschwefelsäure.

Das paraphenylschwefelsaure Kupferoxyd: $CuO.(C_{12}H_5)S_2O_5$ (bei 100° C.), aus dem Barytsalz durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt, ist sehr leicht löslich in Wasser, und hinterbleibt beim Verdampfen als durchscheinende, amorphe, bläuliche Masse.

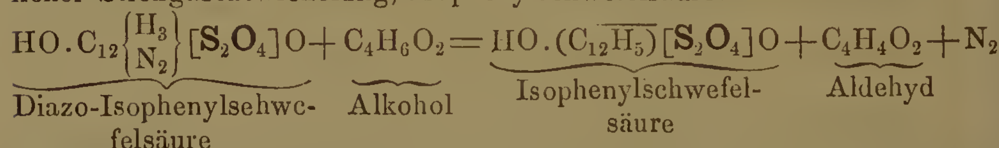
---

[1]) Phil Magazin [4] Bd. 13, S. 415, auch in Annal. der Chemie Bd. 104, S. 113.

Isophenylschwefelsäure.

Die mit der Amidophenylschwefelsäure isomere Sulfanilidsäure wird durch salpetrige Säure in Diazosäure und diese durch Kochen mit Alkohol in eine stickstofffreiche Säure verwandelt, welche mit der Phenylschwefelsäure und der Paraphenylschwefelsäure gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch ist. Zur Unterscheidung von diesen beiden nenne ich sie **Isophenylschwefelsäure**.

Man erhält die Isophenylschwefelsäure sehr leicht durch Kochen der Diazo-Isophenylschwefelsäure mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck. Die Temperatur, bei welcher letztere Verbindung zerlegt wird, liegt um wenige Grade höher, als die Siedetemperatur des absoluten Alkohols, und fällt etwa mit dem Siedepunkt des 90procentigen Alkohols zusammen. Man beobachtet daher, dass die Diazoverbindung, welche beim Kochen mit absolutem Alkohol sich unverändert erhält, durch siedenden 90procentigen Alkohol eine rasche Zersetzung erfährt. Es entsteht hierbei, unter Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und unter reichlicher Stickgasentwickelung, Isophenylschwefelsäure:



$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}_{\text{Diazo-Isophenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{HO.(C_{12}H_5)[S_2O_4]O}_{\text{Isophenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + N_2$$

Bei Anwendung von nicht absolutem Alkohol bildet sich indessen neben der Isophenylschwefelsäure immer etwas Oxy-Isophenylschwefelsäure, deren Entstehung durch den Wassergehalt des Alkohols verursacht wird.

Schmitt hat nun gefunden, dass auch absoluter Alkohol die Diazoverbindung im Sinne jener Gleichung umwandelt, und dass man dann zugleich die Isophenylschwefelsäure von der Oxysäure ganz frei erhält, wenn man unter verstärktem Drucke sieden lässt. Dies wird leicht dadurch erreicht, dass man auf das die Mischung enthaltende Kölbchen eine zweischenklige Röhre luftdicht aufsetzt und den zweiten längeren (etwa 380^{mm} langen) Schenkel in einen hohen, mit Quecksilber gefüllten Cylinder eintaucht. Wenn hernach der Inhalt des so mit einer Klemmschraube befestigten Kölbchens erhitzt wird, so fängt schon, ehe der Alkohol siedet, Stickstoff an sich zu entwickeln, und nach einiger Zeit ist die Diazosäure völlig in Lösung gegangen, resp. zerlegt. Die resultirende, etwas braun gefärbte Flüssigkeit wird hernach im Wasserbade eingedampft, wobei Aldehyd in beträchtlicher Menge entweicht. Man erhält die gebildete Isophenylschwefelsäure zuletzt als braun gefärbten, nicht krystallisirbaren Syrup. Bei 150^{0}C. zerlegt sie sich unter Schwärzung.

Von den Verbindungen der Isophenylschwefelsäure sind nur das Baryt- und Bleisalz untersucht.

Isophenylschwefelsaurer Baryt: $BaO.(C_{12}H_5)S_2O_5 + xHO$.

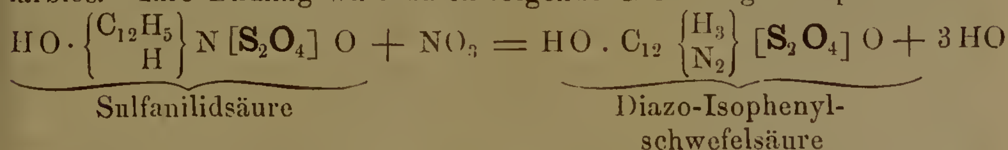
Die Säurelösung wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und das Filtrat im Wasserbad eingedampft. Das Salz hinterbleibt als krystallinische, in Alkohol schwer lösliche Substanz, welche das Krystallwasser bei 110° C. vollständig verliert.

Isophenylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO \cdot (C_{12} H_5) S_2 O_5 + x HO$, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Bleioxyd und Verdampfen des Filtrats erhalten, hinterbleibt als krystallinische, stark braun gefärbte Masse. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff in kochender Lösung, abermaliges Neutralisiren der abfiltrirten sauren Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd und wiederholtes Umkrystallisiren erhält man das Salz farblos. Es ist so leicht in Wasser löslich, dass man es nicht leicht gut krystallisirt bekommt. In Alkohol ist es schwer löslich.

Die Eigenschaften dieser beiden Salze wie die der Säure selbst sind, wie man sieht, sehr verschieden von denen der oben beschriebenen Phenylschwefelsäure und ihrer Verbindungen.

Diazo-Isophenylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{S_2 O_4}]\, O$. — Man gewinnt diese von Schmitt[1]) entdeckte Verbindung durch Einleiten von einem raschen Strom salpetriger Säure in Alkohol, welcher sehr fein geriebene Sulfanilidsäure in einem Cylinder suspendirt enthält und zwar so, dass das Pulver durch den Gasstrom aufgerührt und in steter Bewegung erhalten wird; die Einwirkung ist durch öfteres Umschütteln zu beschleunigen. Nach einiger Zeit nimmt die pulvrige Masse an Volumen bedeutend zu, und zuletzt erfüllt sich der ganze Cylinder mit einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Diese anfangs gelb gefärbte Substanz wird durch Auswaschen auf dem Filter mit Alkohol vollkommen farblos. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung interpretirt:



$$\underbrace{HO \cdot \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N\, [\mathbf{S_2 O_4}]\, O}_{\text{Sulfanilidsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{S_2 O_4}]\, O}_{\text{Diazo-Isophenylschwefelsäure}} + 3\, HO$$

Man kann sie auch aus wässriger Lösung der Sulfanilidsäure durch salpetrige Säure erhalten, wenn man das Gas erst dann einleitet, sobald die erkaltende Flüssigkeit Sulfanilidsäure abzusetzen beginnt; es bildet sich jedoch hierbei immer zugleich Oxy-Isophenylschwefelsäure. Auch fein gepulverte trockne Sulfanilidsäure wird durch salpetrige Säure oberflächlich in die Diazoverbindung umgewandelt.

Die Diazo-Isophenylschwefelsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich. Sie löst sich aber in Wasser von 60° bis 70° C. und scheidet

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 120, S. 144.

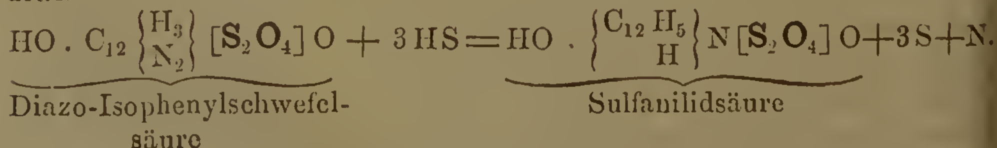
sich aus dieser Lösung bei raschem Abkühlen durch Eiswasser in farblosen kleinen Nadeln aus. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um sie von noch beigemengter Sulfanilidsäure, welche dabei in Lösung bleibt, zu trennen. Diese warme wässrige Lösung ist höchst unbeständig und in fortwährender Zersetzung begriffen, deutlich erkennbar an der steten Stickstoffentwickelung, welche mit der Temperatur und auch bei starkem Bewegen der Flüssigkeit zunimmt. Hat die Temperatur 80° C. überschritten, so erfolgt rasche Zersetzung in Oxy-Isophenylschwefelsäure und Stickstoff.

Kochender 90procentiger Alkohol bewirkt die Zerlegung der Diazosäure in Stickstoff und Isophenylschwefelsäure, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird.

Die lufttrockne Substanz wird beim Erhitzen grösserer Mengen auf 100° C. unter heftiger Explosion zerlegt, mit Hinterlassung eines braunen, wolligen Körpers. Diese Zersetzung mit Explosion erfolgt auch beim Reiben in einer harten Schale oder durch starken Schlag.

Wie durch Wasser bei Siedhitze wird die Diazosäure durch wässrige Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Gasentwickelung und starker Bräunung der Flüssigkeit zerlegt. Gasförmiges Ammoniak zersetzt die trockne Substanz augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung und Explosion. — Eine ähnliche Zersetzung, wie heisses Wasser und die wässrigen Alkalien, bewirken kochende concentrirte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, wahrscheinlich unter Bildung von Chlor- und Brom-Isophenylschwefelsäure.

Leitet man zu in Wasser suspendirter Diazosäure Schwefelwasserstoffgas, so tritt sofortige Zerlegung und Entwickelung von Stickgas ein. Nach einiger Zeit ist alle feste Säure verschwunden, und man hat eine röthlich gelbe, trübe Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht von Schwefelwasserstoff herrührendem Geruch. Beim Stehen an der Luft trübt sie sich noch mehr und setzt eine nicht unbedeutende Menge Schwefel ab. Die Ausscheidung von Schwefel geht beim Kochen weit rascher von Statten, und die röthliche Flüssigkeit ist dann nach einiger Zeit vollkommen klar. Beim Eindampfen im Wasserbade setzt dieselbe eine schuppig krystallinische Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle alle Eigenschaften der Sulfanilidsäure besitzt. Obige Zersetzung erfolgt demnach, wie folgende Gleichung ausdrückt:



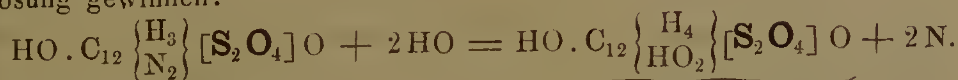
$$\underbrace{HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O}_{\text{Diazo-Isophenylschwefelsäure}} + 3\,HS = \underbrace{HO \,.\, \left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N\,[S_2O_4]\,O}_{\text{Sulfanilidsäure}} + 3\,S + N.$$

Oxy-Isophenylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_{12}H_5S_2O_7 = HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O.$

Die Oxy-Isophenylschwefelsäure bildet sich aus der Diazosäure unter

Entwickelung von Stickgas beim Erhitzen mit Wasser über 80° C., und hinterbleibt als dunkelbraun gefärbte, stark sauer reagirende, nicht krystallisirende Flüssigkeit. Geschieht diese Zersetzung und das Eindampfen bei Abschluss der Luft im Kohlensäurestrom, so erhält man die Oxysäure als nur hellbraun gefärbten Syrup; sie ist weder unter dem Exsiccator, noch im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen (Schmitt). — Man kann die Säure auch direct aus der Sulfanilidsäure durch Einleiten von salpetriger Säure in die siedende wässrige Lösung gewinnen:



$$HO \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] \, O + 2 HO = HO \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] \, O + 2 N.$$

Diazo-Isophenylschwefelsäure — Oxy-Isophenylschwefelsäure

Ihre Salze, durch Neutralisation der Säure mit den kohlensauren Basen dargestellt, sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, und bleiben nach dem Eindampfen der Lösungen im Wasserbade als krystallinische Massen zurück. — Das Kali-, Ammoniak- und Barytsalz lassen sich auch direct aus der Diazosäure gewinnen, welche sich in Berührung mit jenen Basen sofort unter stürmischer Stickstoffentwickelung in die Oxysäure umwandelt.

Oxy-Isophenylschwefelsaurer Baryt: $BaO . (C_{12}H_5O_2)S_2O_5 + xHO$, hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als braun gefärbter krystallinischer Rückstand, welcher aus mikroskopischen Nadeln besteht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle lässt sich das Salz einiger Maassen entfärben. Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, liefert beim Erhitzen mit festem Kalihydrat schwefelsaures Kali und Phenyloxydhydrat.

Oxy-Isophenylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_{12}H_5O_2)S_2O_5$, wird durch Eindampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure als etwas braun gefärbtes, krystallinisches Salz erhalten. Es ist gleichfalls in der Wärme ziemlich beständig.

Dibrom-Isophenylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO \, . \, C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] \, O + 2 HO$ (Schmitt).

Sie entsteht auf die nämliche Weise aus der Diazodibrom-Isophenylschwefelsäure, nämlich durch Kochen mit absolutem Alkohol unter verstärktem Druck, wie die Isophenylschwefelsäure aus der Diazo-Isophenylschwefelsäure. Die erhaltene braune Flüssigkeit, im Wasserbade eingedampft, erstarrt zu einer sauren krystallinischen Masse, welche beim Wiederauflösen in Wasser eine geringe Menge von einer harzartigen Substanz hinterlässt. Um die Säure möglichst zu entfärben, bindet man sie am besten an Blei und fällt die heisse Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat setzt nach gehöriger Concentration

die Verbindung in schönen gelblichen Nadeln krystallisirt ab. Dieselben schmelzen bei 84° bis 86° C., ohne ihr Krystallwasser zu verlieren. Bei stärkerem Erhitzen schwärzt sie sich.

Dibrom-Isophenylschwefelsaurer Baryt: $BaO.(C_{12}H_3Br_2)S_2O_5 + xHO$, fällt beim Vermischen der wässrigen Säure mit Chlorbarium als weisser, krystallinischer Niederschlag zu Boden. Wird derselbe nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, worin das Salz eben so wie in Alkohol wenig löslich ist, in heissem Wasser gelöst, so erhält man es beim Erkalten in grossen, oft zolllangen Nadeln krystallisirt. Diese Krystalle verlieren bei 110° C. alles Krystallwasser; sie werden bei 200° C. nicht weiter zersetzt. Bei der trocknen Destillation liefern sie neben schwefliger Säure und Wasser einen flüchtigen, ölartigen Körper vom Geruch des Bromphenyls.

Auch das Blei- und Silbersalz sind in kaltem Wasser schwer löslich, sie lassen sich aus heisser wässriger Lösung krystallisirt erhalten. — Das Kalisalz ist in kaltem Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Eindampfen in kleinen Nadeln.

Diazodibrom-Isophenylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Br_2\\N_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$ (Schmitt). — Sie entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Dibromsulfanilidsäure, und scheidet sich nach kurzer Zeit in schönen gelben Schuppen aus, durch welche die Lösung bei einiger Concentration zuletzt zu einem Krystallbrei gesteht. Dieser wird auf ein Filter gebracht und mit reinem kaltem Alkohol gewaschen. Die Säure ist dann rein; sie besteht im lufttrocknen Zustande aus gelblich weissen Schüppchen, die sich fettig anfühlen, und schwach bittern Geschmack haben.

Die Diazodibrom-Isophenylschwefelsäure ist viel beständiger als die nicht bromirte Verbindung; sie verträgt die Temperatur des Wasserbades, ohne zersetzt zu werden; erst in höherer Temperatur erfolgt Verpuffung. Auch durch starkes Reiben im Mörser wird sie nicht zersetzt.

Sie ist in kaltem Wasser kaum, in heissem leicht löslich; siedendes Wasser zerlegt sie in Stickgas und Oxydibrom-Isophenylschwefelsäure. — Gegen Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Alkalien verhält sie sich wie die Diazo-Isophenylschwefelsäure.

Salze dieser Säure sind nicht dargestellt und jedenfalls schwierig zu erhalten.

Oxydibrom-Isophenylschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Br_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$. — Sie entsteht aus der vorigen Verbindung unter Stickgasentwickelung durch Kochen mit

Wasser. Schmitt hat nur Salze derselben dargestellt und untersucht. — Neutralisirt man die bei jener Darstellung resultirende saure Lösung mit Ammoniak und dampft im Wasserbade zur Trockne ein, so hinterbleibt das Ammoniaksalz als gelb gefärbte, strahlig krystallinische Masse.

Beim Vermischen der ziemlich concentrirten wässrigen Lösung desselben mit Chlorbarium fällt das Barytsalz: $BaO.(C_{12}H_3Br_2O_2)S_2O_5$ nieder. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dasselbe in schönen Nadeln, es gleicht sehr dem dibrom-isophenylschwefelsauren Baryt.

Phenylsulfonchlorid.

Syn.: Phenylschwefelsäurechlorid oder Benzylsulfonchlorid (Vogt), ist zuerst von Gerhardt und Chancel[1]) dargestellt, später von Vogt[2]) und von Kalle[3]) weiter untersucht.

Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)[S_2O_4]Cl$. — Man erhält es leicht durch Erhitzen eines Gemisches äquivalenter Mengen von vollkommen trocknem, fein gepulvertem phenylschwefelsaurem Natron und Fünffach-Chlorphosphor (oder Phosphoroxychlorid). Das Destillat wird durch fractionirte Destillation gereinigt, und dabei das, was zwischen 250° und 260° C. übergeht, für sich aufgefangen.

Das reine Phenylsulfonchlorid ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 1,378 specif. Gewicht bei 23° C., von ziemlich starkem, etwas an Bittermandelöl erinnerndem Geruch. Es siedet bei 254° C., wird von Wasser nur sehr langsam verändert, durch Kalilauge aber rasch in Phenylschwefelsäure und Salzsäure zerlegt.

Beim Vermischen von Phenylsulfonchlorid in ätherischer Lösung mit ätherischem Aethylzink erfolgt Zersetzung unter Wärmeentwickelung in Chloräthyl und phenylschwefligsaures Zink (s. d.).

Wird es in einer geräumigen Flasche mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in dem Zeitpunkt zusammengebracht, wo die Gasentwickelung lebhaft im Gange ist, und damit längere Zeit in Berührung gelassen, so wird es davon zu Phenylsulfhydrat und Zweifach-Schwefelphenyl reducirt, von denen ersteres bei nachherigem Erhitzen überdestillirt, letzteres grösstentheils als weniger flüchtige, feste Verbindung zurückbleibt (Vogt).

Das Phenylsulfhydrat: $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\H\end{matrix}\right\}S_2$, ist ein farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Oel von intensivem widerlichem Geruch, von 1,078 specif. Gew. bei 24° C. Es siedet bei ungefähr 165° C., ist mit Wasser nicht mischbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Dampf reizt die Augen und bewirkt Schwindel. Es theilt mit den Mercaptanen die Eigenschaft, das Wasserstoffatom sehr leicht gegen Metalle auszu-

[1]) Compt. rend. de l'Acad. Bd. 35, S. 690. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 119, S. 142. — [3]) Daselbst S. 156.

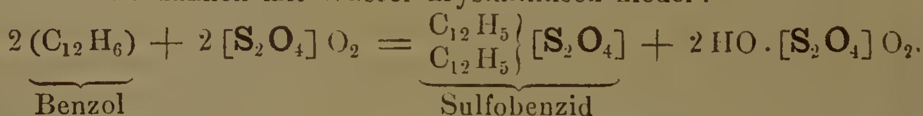
tauschen. Wird trocknes Quecksilberoxyd damit übergossen, so erfolgt eine ausserordentlich starke Erhitzung unter Bildung von Phenylsulfid-Quecksilber: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Hg \end{matrix}\right\} S_2$.

Das Zweifach-Schwefelphenyl: $C_{12}H_5S_2$, ist ein fester, schön krystallisirender Körper von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, schmilzt bei 60° C. zu einem schwach gelb gefärbten Oel. Es ist schwer flüchtig, lässt sich aber unzersetzt überdestilliren. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure nimmt es 1 At. Wasserstoff auf und verwandelt sich in Phenylsulfhydrat. Aus letzterem lässt es sich wiederum leicht durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht erhalten; durch längeres Kochen mit Salpetersäure gehen beide in Phenylschwefelsäure über. — Lässt man eine Lösung des Phenylsulfhydrats in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol in einem weiten Cylinder langsam an der Luft verdunsten, so erhält man Zweifach-Schwefelphenyl in grossen Prismen krystallisirt (Vogt).

Diphenylsulfon (Sulfobenzid).

Zusammensetzung: $C_{24}H_{10}S_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} [\mathbf{S_2O_4}]$. — Diese den Acetonen zu vergleichende Substanz enthält das Schwefelsäureradical mit 2 At. Phenyl in ähnlicher Weise verbunden, wie die beiden Phenylatome in dem S. 210 beschriebenen Benzoësäureaceton mit dem Kohlensäureradical vereinigt sind.

Das Sulfobenzid entsteht nach Mitscherlich[1]), welcher diesen Körper 1834 entdeckte, zugleich mit Phenylschwefelsäure durch Behandlung des Benzols mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure, und fällt beim Verdünnen mit Wasser krystallinisch nieder:



$$\underbrace{2(C_{12}H_6)}_{\text{Benzol}} + 2[\mathbf{S_2O_4}]O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]}_{\text{Sulfobenzid}} + 2HO \cdot [\mathbf{S_2O_4}]O_2.$$

Neuerdings hat Gericke[2]) das chemische Verhalten und die Abkömmlinge desselben untersucht.

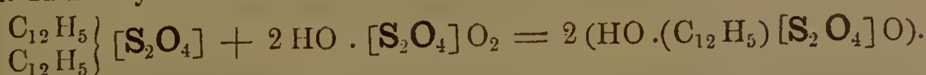
Man gewinnt die grösste Ausbeute von Sulfobenzid, wenn man reines Benzol mit wasserfreier Schwefelsäure mischt, die sich sogleich unter Wärmeentwickelung vereinigen. Die hernach beim Vermischen mit viel Wasser sich ausscheidende Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt.

Es krystallisirt in weissen seideglänzenden, stark lichtbrechenden kleinen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 115° C., und erstarrt hernach zu einer strahlig krystallinischen Masse. In höherer Temperatur subli-

---

[1]) Annalen der Physik Bd. 31, S. 628. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 100, S. 207.

mirt es unverändert. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser kaum, und auch nur wenig in kaltem Alkohol löslich. Von kochendem Alkohol und besonders von Aether wird es leicht gelöst. Auch verdünnte Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es in der Wärme, und scheiden es beim Erkalten unverändert wieder ab. Die heissen concentrirten Säuren wirken zersetzend darauf ein. Rauchende, heisse Salpetersäure verwandelt es in Nitro- und Dinitrosulfobenzid, concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen unter Schwärzung und vereinigt sich damit zu Phenylschwefelsäure:

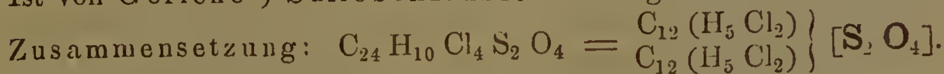


$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} [S_2O_4] + 2\,HO\,.\,[S_2O_4]\,O_2 = 2\,(HO\,.(C_{12}H_5)\,[S_2\,O_4]\,O).$$

Durch alkoholische Kalilauge wird es auch bei 180° C. nicht verändert. — Chlor verwandelt es in Dichlorsulfobenzid.

Dichlordiphenylsulfon.

Ist von Gericke[1]) Sulfobenzidbichlorür genannt.



Zusammensetzung: $C_{24}\,H_{10}\,Cl_4\,S_2\,O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}\,(H_5\,Cl_2) \\ C_{12}\,(H_5\,Cl_2) \end{matrix}\right\} [S_2\,O_4]$.

Gericke betrachtet diesen Körper als eine Chlorwasserstoffverbindung von zweifach gechlortem Sulfobenzid: $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_4\,Cl \\ C_{12}\,H_4\,Cl \end{matrix}\right\} S_2\,O_4\,.\,2\,HCl$. Ich halte es für wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid jedes der beiden Phenylatome geradezu 2 At. Chlor aufnimmt, und damit ein neues gechlortes Radical $C_{12}\,H_5\,Cl_2$ erzeugt, welches auf das primäre Radical $C_{12}\,H_7$ zurückzuführen ist. Durch geeignete Behandlung mit Wasserstoff im Status nascens wird man daraus vermuthlich die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_7 \\ C_{12}\,H_7 \end{matrix}\right\} [S_2\,O_4]$ erhalten.

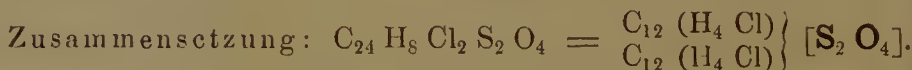
Chlor wirkt schon in der Kälte und besonders unter dem gleichzeitigen directen Einfluss des Sonnenlichtes auf trocknes Sulfobenzid ein, und verbindet sich damit zu einer gelben, ölartigen Substanz von der angegebenen Zusammensetzung, die aber leicht noch etwas unverändertes Sulfobenzid enthält. Um diese Beimengung zu vermeiden, leitet man das Chlor besser über geschmolzenes Sulfobenzid, wobei das Product in gelben Oeltropfen rein überdestillirt. Es wird durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Das Dichlordiphenylsulfon ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Von Alkohol und Aether wird es gelöst. Es hat einen unangenehmen scharfen Geschmack und einen dem Phenylsulfonchlorid ähnlichen Geruch, ist ziemlich flüchtig, so dass es an der Luft stark verdunstet, während es gleichzeitig Wasser daraus anzieht; bei 150° C. destillirt es unverändert über. Bei schnellem Erhitzen zerfällt es in Salz-

[1]) A. a. O. S. 213.

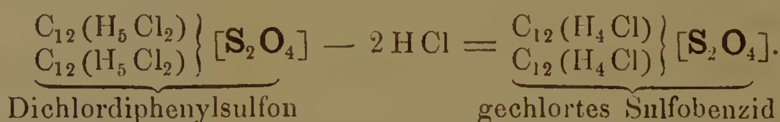
säure und gechlortes Sulfobenzid. Dieselbe Zersetzung bewirkt alkoholische Kalilauge beim Erwärmen. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs. — Verdünnte wässrige Alkalien und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure verändern es nicht. Salpetersäure wirkt darauf ein unter Entwickelung von rothen Dämpfen. — Mit Jodkalium erwärmt, verwandelt es sich in eine blutrothe ölige Flüssigkeit.

Gechlortes Sulfobenzid.



Zusammensetzung: $C_{24} H_8 Cl_2 S_2 O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}\,(H_4\,Cl) \\ C_{12}\,(H_4\,Cl) \end{matrix}\right\} [S_2\,O_4]$.

Diese Substanz entsteht durch Bildung und Austritt von 2 At. Salzsäure aus der vorigen Verbindung beim raschen Erhitzen, oder besser durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge, wobei Chlorkalium niederfällt, und nach dem Erkalten das gechlorte Sulfobenzid auskrystallisirt:

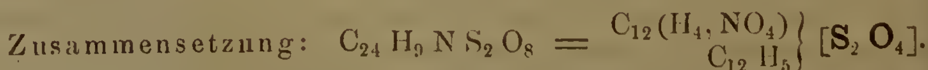


$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}\,(H_5\,Cl_2) \\ C_{12}\,(H_5\,Cl_2) \end{matrix}\right\} [S_2 O_4]}_{\text{Dichlordiphenylsulfon}} - 2\,HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}\,(H_4\,Cl) \\ C_{12}\,(H_4\,Cl) \end{matrix}\right\} [S_2 O_4]}_{\text{gechlortes Sulfobenzid}}.$$

Nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether stellt es eine farblose, krystallinische, aus mikroskopischen langen Nadeln bestehende Masse dar. Es schmilzt bei ungefähr 152° C. und erstarrt krystallinisch, sublimirt aber schon weit unter dem Schmelzpunkt. Durch oft wiederholtes Schmelzen und Erkalten sinkt die Schmelztemperatur bis auf 64° C. herab. — Es ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Auch verdünnte Säuren und Alkalien lösen es nicht.

Wenn man es mit alkoholischer Kalilauge zum Sieden erhitzt und destillirt, so erfolgt Zersetzung, und nachdem zuerst unverändertes gechlortes Sulfobenzid übergegangen ist, erscheinen später ölige, krystallinisch erstarrende Tropfen, welche regenerirtes Sulfobenzid sind. In der Retorte scheidet sich Kohle ab. — Durch Behandlung der gechlorten Verbindung mit Zink und Schwefelsäure wird nach Gericke kein Sulfobenzid erzeugt.

Nitrosulfobenzid.



Zusammensetzung: $C_{24} H_9 N S_2 O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}\,(H_4, NO_4) \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} [S_2\,O_4]$.

Wird Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt, und die saure Lösung hernach mit Wasser gemischt, so fällt ein Gemenge von Nitrosulfobenzid und Dinitrosulfobenzid nieder. Heisser Alkohol zieht daraus die erstere Verbindung aus. Beim Erkalten dieser heiss gesättigten alkoholischen Lösung setzt sich das Nitrosulfo-

benzid als honiggelbe, schmierige, knetbare, in der Kälte fest werdende Masse ab, die hernach zwischen 90° und 92° C. schmilzt. Es ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser nur wenig löslich, und setzt sich daraus beim Erkalten in Oeltropfen ab. Von heissem Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst. Beim Erhitzen auf 250° C. wird es vollständig zersetzt. — Schwefelammonium verwandelt es in Amidosulfobenzid (Gericke).

Dinitrosulfobenzid.

Zusammensetzung: $C_{24}H_8N_2S_2O_{12} = \left.\begin{matrix} C_{12}(H_4, NO_4) \\ C_{12}(H_4, NO_4) \end{matrix}\right\} [S_2O_4]$. — Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, oder auch rauchende Salpetersäure allein, verwandelt das Sulfobenzid bei anhaltendem Kochen in Dinitrosulfobenzid. Dasselbe besteht aus sehr kleinen weissen, seideglänzenden, rhombischen Tafeln, ist in Wasser unlöslich, und wird von Alkohol und Aether selbst in der Wärme nur wenig gelöst. Es schmilzt bei 164° C. und erstarrt wieder strahlig krystallinisch; sublimirt über 320° C. unzersetzt. Auf Platinblech an der Luft erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme. Von Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wie von kaustischen Alkalien wird es nicht verändert, von concentrirter Salzsäure gelöst, von Schwefelammonium in Diamidosulfobenzid verwandelt (Gerike).

Amidosulfobenzid.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_{12}(H_4, H_2N) \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} [S_2O_4]$. — Die alkoholische Lösung des Nitrosulfobenzids nimmt beim Erwärmen mit Schwefelammonium eine blutrothe Farbe an und setzt alsbald Schwefel ab. Aus der mit Salzsäure angesäuerten und filtrirten Flüssigkeit fällt Kalilauge das gebildete Amidosulfobenzid als gelblich weissen Niederschlag. Es ist durch mehrmaliges Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Kalilauge zu reinigen. Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen, vierseitigen Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Beim Trocknen zwischen Papier färbt es sich dunkler und wird oberflächlich zersetzt. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es und verbrennt später mit stark russender Flamme.

Das Amidosulfobenzid besitzt gleich anderen Amidoverbindungen basische Eigenschaften und löst sich deshalb leicht in Säuren auf, sich damit zu salzartigen Verbindungen vereinigend.

Das salzsaure Amidosulfobenzid: $\left.\begin{matrix} C_{12}(H_4, H_2N) \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} [S_2O_4], HCl$, krystallisirt in gut ausgebildeten, vierseitigen, röthlich gefärbten Prismen; es löst sich leicht mit rother Farbe in Wasser und Alkohol, erfährt jedoch

beim Erhitzen der Lösungen eine partielle Zersetzung, wonach Kali unter Ammoniakentwickelung eine schwarze, flockige Substanz fällt. — Es schmilzt bei etwa 90° C. und wird beim Erkalten gummiartig fest.

Das Platindoppelsalz: $\left.\begin{matrix} C_{12}(H_4, H_2N) \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} [S_2O_4], HCl + PtCl_2$, setzt sich beim Vermischen der wässrigen Lösung des salzsauren Amidosulfobenzids mit Platinchlorid als gelblichbrauner Niederschlag ab, in welchem man unter dem Mikroskop kleine Krystalle erkennt. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, von heissem Wasser wird es unter theilweiser Zersetzung gelöst. Alkohol löst es schon in der Kälte (Gericke).

Diamidosulfobenzid.

Zusammensetzung: $C_{24}H_{12}N_2S_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}(H_4, H_2N) \\ C_{12}(H_4, H_2N) \end{matrix}\right\} [S_2O_4]$. — Diese dem S. 211 beschriebenen Diamidobenzon correspondirende Substanz erzeugt sich aus dem Dinitrosulfobenzid eben so, wie das Amidosulfobenzid aus dem Nitrosulfobenzid. Aus der salzsauren Lösung wird es durch Kali gelblichweiss gefällt, färbt sich aber bald dunkler. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in der Wärme leicht löslich, und krystallisirt daraus in kleinen vierseitigen Prismen. Es schmilzt leicht zu einer bräunlichen Masse. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen.

Das salzsaure Diamidosulfobenzid: $\left.\begin{matrix} C_{12}(H_4, H_2N) \\ C_{12}(H_4, H_2N) \end{matrix}\right\} [S_2O_4], 2HCl$, krystallisirt in langgestreckten, vierseitigen, rhombischen Prismen von röthlicher Farbe, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, verträgt Erhitzen auf 100° C., ohne sich zu verändern.

Das Platindoppelsalz: $\left.\begin{matrix} C_{12}(H_4, H_2N) \\ C_{12}(H_4, H_2N) \end{matrix}\right\} [S_2O_4], 2HCl + 2PtCl_2$, fällt aus der Lösung der salzsauren Verbindung beim Vermischen mit Platinchlorid als braunrother, undeutlich krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es verhält sich beim Erhitzen und gegen Lösungsmittel wie das Platinsalz des salzsauren Amidosulfobenzids.

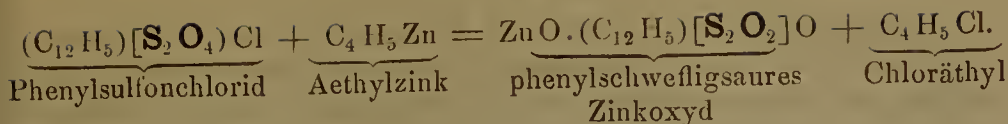
Phenylschweflige Säure.

Syn.: Benzylschweflige Säure.

Zusammensetzung: $HO.(C_{12}H_5)[S_2O_2]O$. — Diese der S. 762 beschriebenen methylschwefligen Säure ähnlich constituirte Säure bildet sich nach Kalle [1]) aus dem Phenylsulfonchlorid durch Behandlung mit Aethylzink. Hierbei entsteht nicht, wie zu vermuthen am nächsten liegt, Chlorzink und die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [S_2O_4]$, sondern Chloräthyl und phenylschwefligsaures Zinkoxyd:

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 119, S. 153.



$$\underbrace{(C_{12}H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]Cl}_{\text{Phenylsulfonchlorid}} + \underbrace{C_4H_5Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{ZnO.(C_{12}H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_2]O}_{\text{phenylschwefligsaures Zinkoxyd}} + \underbrace{C_4H_5Cl.}_{\text{Chloräthyl}}$$

Phenylsulfonchlorid und Aethylzink wirken sehr energisch auf einander ein, und müssen, um Verlust und weitergehende Zersetzung zu vermeiden, vor dem Vermischen mit Aether verdünnt sein. Am besten lässt man zu dem Phenylsulfonchlorid, nachdem es mit dem dreifachen Volumen reinen Aether vermischt ist, in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten Kolben das rohe, ätherhaltige Aethylzink, so wie es aus dem Frankland'schen Digestor abdestillirt, jedoch nicht in zu grosser Menge auf einmal, einfliessen. Es erfolgt nicht sogleich eine Reaction; erst nach einiger Zeit trübt sich die bis dahin klare Mischung und setzt unter Erwärmung ein weisses Pulver ab, welches sich fest an die Glaswand anlegt. Wenn diese Reaction beendet ist, wird eine neue Menge Aethylzink hinzugefügt, und dies nach erfolgter Einwirkung noch so oft wiederholt, bis eine herausgenommene Portion nicht mehr den Geruch des Phenylsulfonchlorids zeigt.

Das Ganze erscheint dann als weisse breiige Masse, und enthält das neu gebildete Zinksalz nebst Aether, Chloräthyl und etwas überschüssigem Aethylzink. Der Aether und das Chloräthyl werden durch längeres Erhitzen auf 100° C. entfernt und hernach das Aethylzink durch Vermischen mit Wasser zerstört.

Die zurückbleibende, in Wasser unlösliche, weisse Salzmasse ist grösstentheils basisch phenylschwefligsaures Zinkoxyd. Beim Uebergiessen mit mässig concentrirter heisser Salzsäure löst sie sich, mit Hinterlassung eines unangenehm süsslich riechenden Oels in geringer Menge, leicht auf. Die von diesem Oel heiss abgegossene Flüssigkeit wird beim Erkalten zuerst milchig trübe, und erfüllt sich zuletzt mit einer prachtvollen weissen Krystallisation von phenylschwefliger Säure.

Die milchige Trübung wird durch eine kleine Menge noch beigemischten Oels verursacht. Dasselbe lässt sich hernach durch Abgiessen mit der Mutterlauge von den Krystallen grösstentheils entfernen, und nach einmaligem Umkrystallisiren ist dann die phenylschweflige Säure rein.

Sie krystallisirt in grossen, oft zolllangen Prismen, meist sternförmig gruppirt und mit federfahnenähnlicher Streifung. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser leicht löslich, und wird auch von Alkohol und Aether, besonders von ersterem, in grosser Menge aufgenommen. Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, schmilzt noch unter 100° C., fängt schon über 100° C. an sich zu zersetzen. Auf dem Platinblech erhitzt, zerlegt sie sich unter Ausgabe unangenehm riechender Dämpfe und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme, mit Hinterlassung einer porösen Kohle.

Lackmuspapier wird durch die Säure gerade wie durch schweflige Säure erst geröthet und dann gebleicht.

Beim Verweilen in der Luft, auch beim Aufbewahren in Luft enthaltenden Gefässen wird die Verbindung feucht und zerfliesst zuletzt, indem sie Sauerstoff aufnimmt und sich damit zu Phenylschwefelsäure oxydirt. — Dieselbe Oxydation geschieht augenblicklich und vollständig durch Erhitzen mit Salpetersäure.

Wasserstoff im status nascens, aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, reducirt die Säure leicht zu Phenylsulfhydrat.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig darauf ein, die Masse verflüssigt sich mit orangegelber Färbung und unter Ausgabe von viel Salzsäuregas. Das Product bleibt noch näher zu untersuchen.

Die phenylschweflige Säure ist eine einbasische Säure, ihre neutralen Salze sind durchweg in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich. Man gewinnt sie leicht durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit dem betreffenden Metalloxyd oder kohlensauren Salz.

Das Ammoniaksalz krystallisirt nach dem Abdampfen der wässrigen Lösung in farblosen, seideglänzenden Blättchen, ist in Alkohol schwer löslich.

Phenylschwefligsaurer Baryt: $BaO . (C_{12}H_5) S_2 O_3$, setzt sich beim Eindampfen der Lösung in Krystallwarzen ab, ist in Alkohol ziemlich löslich.

Phenylschwefligsaures Zinkoxyd: $ZnO . (C_{12}H_5) S_2 O_3$, lässt sich direct aus der Säure durch Kochen mit kohlensaurem Zinkoxyd oder aus dem von der Einwirkung des Aethylzinks auf Phenylschwefelsäurechlorid resultirenden, in Wasser suspendirten basischen Salze durch Einleiten von Kohlensäure erhalten. Es ist in heissem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem, und scheidet sich daher schon während des Eindampfens, und zwar in farblosen, schiefen, rhombischen, kleinen Tafeln mit abgestumpften Ecken ab. Alkohol und Aether nehmen nur wenig davon auf.

Das basische Zinksalz ist, wie schon angegeben, ein weisses in Wasser unlösliches Pulver.

Das Kupferoxydsalz scheidet sich, nachdem man die durch Kochen der Säurelösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd erhaltene Lösung beinahe bis zur Trockne eingedampft hat, in gelblich grünen, atlasglänzenden Blättchen aus.

Phenylschwefligsaures Silberoxyd: $AgO . (C_{12}H_5) S_2 O_3$ (bei 100° C.), ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es setzt sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in farblosen, atlasglänzenden Blättchen ab. Beim Vermischen der wässrigen Säure mit salpetersaurem Silberoxyd fällt es als weisser, käsiger Niederschlag zu Boden. Derselbe löst sich in kochendem Wasser leicht auf.

Tolylschwefelsäure[1]).

Syn.: Sulfotoluolsäure; Toluolschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.(C_{14}H_7)[S_2O_4]O$. — Diese Säure wird, ähnlich wie die Phenylschwefelsäure, durch Auflösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure gewonnen, wobei gleichzeitig ein fester Körper entsteht, wahrscheinlich die dem Sulfobenzid homologe Verbindung. Durch Neutralisiren der verdünnten wässrigen Lösung des entstandenen Säuregemisches mit kohlensaurem Blei, Fällen des gelösten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des sauren Filtrats, zuletzt im Vacuum, erhält man das Hydrat der Tolylschwefelsäure in kleinen weissen, an der Luft leicht zerfliesslichen Krystallblättern.

Ihre Salze sind sämmtlich löslich in Wasser. — Das Kalisalz krystallisirt schwierig in undeutlichen Blättern; ist in Wasser sehr leicht löslich. — Das Ammoniaksalz krystallisirt ziemlich gut in sternförmig vereinigten Nadeln. — Auch das Bleisalz ist sehr löslich. — Das Barytsalz: $BaO.(C_{14}H_7)S_2O_5$, krystallisirt ohne Wasser in kleinen Schuppen, ist luftbeständig, in Wasser leicht löslich.

Nitrotolylschwefelsäure hat Church durch Auflösen von Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure dargestellt, und das Barytsalz nach der Formel $BaO.C_{14}(H_6, NO_4)S_2O_5$ zusammengesetzt gefunden.

Xylylschwefelsäure[2]).

Zusammensetzung: $HO.(C_{16}H_9)[S_2O_4]O$. — Wird Xylol mit dem vierfachen Volumen rauchender Schwefelsäure vermischt und die Mischung acht Tage lang sich überlassen, so findet man in dem ungelöst gebliebenen, obenauf schwimmenden Xylol lange farblose Nadeln von Xylylschwefelsäure. Der grösste Theil davon befindet sich mit der überschüssigen Schwefelsäure gemengt und wird daraus gerade so wie die Phenyl- und Tolylschwefelsäure gewonnen.

Sie krystallisirt in farblosen, glänzenden Krystallbüscheln von stark saurem, hintennach bitterm Geschmack, ist in Wasser und Schwefelsäure sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Sie lässt sich aus Xylol gut krystallisiren. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, wird sie schwarz und erleidet Zersetzung. Im Vacuum oder im Dampf von Xylol ist sie ohne Zersetzung schmelzbar und erstarrt beim Abkühlen in feinen Nadeln.

---

[1]) Deville, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 3, S. 172. — Church, Phil. Magazin [4] Bd. 9, S. 256. — [2]) Daselbst S. 453; auch im Journal für prakt. Chemie Bd. 67, S. 45.

Von ihren Salzen ist nur das Barytsalz: $BaO . (C_{16} H_9) S_2 O_5$, dargestellt. Es krystallisirt in durchsichtigen, dem tolylschwefelsauren Baryt ähnlichen Blättchen. Wird die heiss gesättigte wässrige Lösung mit kaltem Wasser vermischt, so setzt es sich in schön irisirenden Blättchen ab.

Die Nitroxylylschwefelsäure hat Church durch Auflösen von Nitroxylol in rauchender Schwefelsäure unter einstündigem Erhitzen auf 100° C. erhalten und daraus durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt das Barytsalz: $BaO . C_{16} (H_8, NO_4) S_2 O_5$, als citronengelbes, krystallinisches Pulver gewonnen.

Cumylschwefelsäure[1]).

Syn.: Cumyldithionsäure; Sulfocumolsäure.

Zusammensetzung: $\dot{H}O . (C_{18} H_{11}) [S_2 O_4] O$. — Cumol löst sich in der doppelten Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure nach öfterem Durchschütteln oder auch schon bei längerem Stehen zu einer dunkelbraunen, homogenen Flüssigkeit auf, woraus die gebildete Cumylschwefelsäure, wie die obigen homologen Säuren, abgeschieden und dargestellt wird. — Ueber ihre Eigenschaften in freiem Zustande liegen keine Angaben vor. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich.

Der cumylschwefelsaure Baryt: $BaO . (C_{18} H_{11}) S_2 O_5$, krystallisirt in sehr schönen perlglänzenden Schuppen, ist besonders in heissem Wasser leicht löslich, löst sich auch in Alkohol und Aether.

Cymylschwefelsäure[2]).

Syn.: Cymyldithionsäure; Cymenschwefelsäure; Sulfocymolsäure.

Zusammensetzung: $HO . (C_{20} H_{13}) [S_2 O_4] O$. — Man erhält sie durch Auflösen von Cymol in etwas überschüssiger, rauchender Schwefelsäure, und verfährt im Uebrigen gerade so, wie bei den vorigen Säuren angegeben ist. Die aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet nach dem Eindampfen kleine, an der Luft leicht zerfliessliche Krystalle. — Rauchende Salpetersäure verwandelt sie leicht in Nitrocymylschwefelsäure.

Die Salze der Cymylschwefelsäure sind sämmtlich in Wasser löslich und krystallisirbar.

---

[1]) Gerhardt u. Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 1, S. 90. — [2]) Daselbst S. 106. — Delalande, daselbst S. 368. — Sievcking, Annalen der Chemie Bd. 106, S. 260.

Cymylschwefelsaures Natron: $NaO.(C_{20}H_{13})S_2O_5 + 5HO$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Blättchen mit 5 At. Wasser, welche erst bei 170° C. fortgehen; ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Cymylschwefelsaurer Baryt: $BaO.(C_{20}H_{13})S_2O_5 + nHO$. Dieses Salz krystallisirt mit Krystallwasser in wechselnden Verhältnissen. Die bis zum Erscheinen der Krystallhaut eingedampfte Lösung setzt perlmutterglänzende, rhombische Blättchen ab mit 3 At. Krystallwasser, welche beim Erhitzen bis auf 170° C. fortgehen. Gerhardt hat auf ähnliche Weise ein ähnliches Salz mit 2 At. Wasser erhalten und gefunden, dass es dieselben schon bei 100° C. verliert. — Mit dem aus Camphor dargestellten Cymol hat Delalande eine Cymylschwefelsäure dargestellt, deren Barytsalz 4 At. Wasser enthielt, was vielleicht auf eine Isomerie der beiden Cymole schliessen lässt.

Der cymylschwefelsaure Baryt ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und auch in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt bitter, hintennach süss.

Cymylschwefelsaurer Kalk: $CaO.(C_{20}H_{13})S_2O_5 + 3HO$, krystallisirt in farblosen Blättchen, ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol, giebt bei 170° C. sein Krystallwasser aus.

Cymylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.(C_{20}H_{13})S_2O_5 + 4HO$, krystallisirt nach Delalande, welcher die Cymylschwefelsäure mit dem aus Camphor gewonnenen Cymol dargestellt hat, beim Verdunsten in goldglänzenden Blättchen, welche bei 120° C. alles Krystallwasser verlieren. — Das Bleisalz der von Sieveking mit dem aus römischen Kümmelöl dargestellten Cymol erhaltenen Cymylschwefelsäure erleidet beim Abdampfen der Lösung Zersetzung; es hinterbleibt eine braune, nicht krystallinische Masse, was gleichfalls auf eine Verschiedenheit der beiden Cymole, deren gewiss noch mehrere von gleicher empirischer Zusammensetzung existiren, schliessen lässt.

Das Kupfersalz krystallisirt in hellgrünen, seideglänzenden Blättchen, ist in Alkohol löslich (Sieveking).

Das Silbersalz ist sehr unbeständig. Die Lösung färbt sich beim Verdunsten, selbst im Exsiccator über Schwefelsäure, und hinterlässt einen braunen Rückstand, woraus sich nur wenige Krystalle absetzen (Sieveking).

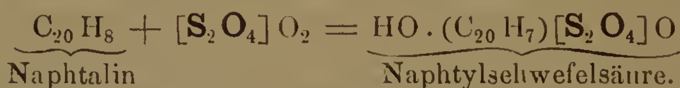
Naphtylschwefelsäure[1]).

Syn.: Naphtyldithionsäure; Naphtalinunterschwefelsäure; Naphtalinschwefelsäure; Sulfonaphtalinsäure.

---

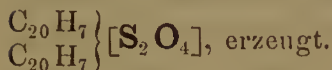
[1]) Phil. Transactions 1826, S. 140; auch in Schweigger's Journal für Chemie und Physik Bd. 47, S. 355 u. 459. — Berzelius, Annalen der Chemie Bd. 28, S. 9. — Regnault, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 65, S. 87. — Wöhler, Annalen der Chemie Bd. 37, S. 197. — Kimberly, daselbst Bd. 114, S. 130.

Zusammensetzung: $HO.(C_{20}H_7)[S_2O_4]O$. — Diese zuerst von Faraday dargestellte Säure entsteht sehr leicht durch Auflösen von Naphtalin in rauchender oder concentrirtester englischer Schwefelsäure:



$$\underbrace{C_{20}H_8}_{\text{Naphtalin}} + [S_2O_4]O_2 = \underbrace{HO.(C_{20}H_7)[S_2O_4]O}_{\text{Naphtylschwefelsäure.}}$$

Gleichzeitig mit der Naphtylschwefelsäure wird hierbei immer noch Naphtylendisulfonsäure: $2HO.(C_{20}H_6)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, und etwas Sulfonaphtalin:



$\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\C_{20}H_7\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$, erzeugt.

Man trägt am besten geschmolzenes Naphtalin in kleinen Stücken in rauchende Schwefelsäure, die anfänglich auf 60° C., später auf 100° C. erhitzt wird, bis zur Uebersättigung, d. h. so lange ein, bis die Flüssigkeit nach halbstündigem Erwärmen beim Verdünnen mit Wasser unverändertes Naphtalin fallen lässt, verdünnt darauf das erkaltete, dickflüssige, rothe Säuregemisch mit viel Wasser, und neutralisirt die vom ausgeschiedenen Naphtalin abfiltrirte Säurelösung mit kohlensaurem Baryt, oder besser mit käuflichem Bleiweiss. Das Filtrat wird eingedampft, und darauf die concentrirte Lösung des Baryt- resp. Bleisalzes mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt. Hierdurch werden die Salze der Naphtylendisulfonsäure gefällt, die der Naphtylschwefelsäure bleiben in Lösung. Bei Anwendung von kohlensaurem Baryt zur Neutralisation des rohen Säuregemisches hat man die alkoholische Lösung einzudampfen, den Rückstand aufs Neue mit Alkohol zu extrahiren und dieselbe Operation nochmals zu wiederholen, um den naphtylendisulfonsauren Baryt vollständig abzuscheiden (Berzelius).

Eine andere Methode der Trennung beider Säuren besteht darin, dass man aus dem rohen Säuregemisch nach dem Verdünnen mit Wasser durch kohlensauren Baryt zunächst nur die Schwefelsäure entfernt, und darauf das Filtrat weiter, aber nur zur Hälfte, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die Flüssigkeit gesteht alsbald zu einer aus kleinen schuppigen Krystallen bestehenden Masse. Dieselbe ist naphtylschwefelsaurer Baryt. Die Naphtylendisulfonsäure bleibt in Lösung. Das abgeschiedene Barytsalz wird zur weiteren Reinigung auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und aus gesättigter wässriger Lösung umkrystallisirt.

Zur Darstellung der reinen Naphtylschwefelsäure benutzt man am besten das Bleisalz und zerlegt dasselbe mit Schwefelwasserstoff. Sie hinterbleibt beim Eindampfen des sauren Filtrats, zuletzt im Wasserbade oder im Vacuum, als weisse, harte und spröde krystallinische Masse, und enthält in diesem Zustande 2 At. Krystallwasser, welches nicht ohne Zersetzung auszutreiben ist. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesslich. Auch von Alkohol wird sie leicht gelöst, wenig von Aether. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und sauer, sie verträgt Siedhitze, ohne dass die Säure die mindeste Veränderung erleidet.

Die Säure schmilzt zwischen 85° und 90° C. und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Schon beim Schmelzen entweicht etwas Krystallwasser. Bei 120° C. fängt sie an sich zu schwärzen und nach Naphtalin zu riechen; bei noch stärkerem Erhitzen bläht sich die Masse auf, giebt schweflige Säure aus und hinterlässt eine voluminöse, glänzende Kohle. — Aehnlich verhält sich die Naphtylschwefelsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat. Wird die Erhitzung nur so weit getrieben, bis Naphtalin anfängt zu sublimiren und die Masse sich dunkel färbt, so löst sich dieselbe hernach in Wasser mit dunkelgelber Farbe und mit Hinterlassung eines schwarzbraunen Rückstandes. Diese nach Kreosot riechende Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure eine weissliche, aus feinen, langsam sich absetzenden Krystallschüppchen bestehende Fällung.

Wird verdünnte wässrige Naphtylschwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° C. erhitzt, so zerfällt sie geradeauf in Schwefelsäure und Naphtalin (Kimberly).

Salpetersäure verwandelt die Naphtylschwefelsäure zuerst in die Nitro-, und bei fortgesetzter Einwirkung in Dinitrosäure.

Fünffach-Chlorphosphor zersetzt sich mit dem trocknen Natronsalze der Naphtylschwefelsäure leicht in Phosphoroxychlorid, Chlornatrium und Naphtylsulfonchlorid (Kimberly).

Die Salze der Naphtylschwefelsäure sind sämmtlich in Wasser, zum grössten Theile auch in Alkohol löslich. Sie verbrennen beim Erhitzen an der Luft mit Flamme und hinterlassen kohlehaltiges schwefelsaures Salz. Sie verpuffen mit Salpeter heftig. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk geben sie verhältnissmässig nur wenig Naphtalin aus.

Naphtylschwefelsaures Kali: $KO.(C_{20}H_7)S_2O_5 + HO$, wird leicht durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali oder durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt nach Regnault in kleinen, weissen, sehr glänzenden Blättchen, welche ihr Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Es hat einen bitter salzigen Geschmack, wird von Alkohol gelöst.

Das Natronsalz bildet nach Faraday weisse, perlmutterglänzende, luftbeständige Krystalle. — Das Ammoniaksalz krystallisirt undeutlich, giebt beim Verdampfen der wässrigen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak aus und wird sauer.

Naphtylschwefelsaurer Baryt: $BaO.(C_{20}H_7)S_2O_5 + HO$, setzt sich aus der wässrigen Lösung in feinen, lockeren, fettartig sich anfühlenden Krystallschuppen ab, aus heiss gesättigtem Alkohol in grossen, durchscheinenden Schuppen, welche beim Trocknen eine silberglänzende Masse bilden. Es ist luftbeständig, verliert sein Wasser bei 160° C. Von Wasser wird dasselbe, selbst beim Erwärmen, langsam gelöst. Noch weniger löslich als in reinem Wasser ist es in solchem, welches freie

Säure enthält, weshalb, wie oben erwähnt, die unvollständig mit Baryt neutralisirte Säurelösung krystallinisch gesteht.

Das Strontian- und Kalksalz sind dem Barytsalz ähnlich, krystallisiren etwas weniger gut. — Das Zinkoxydsalz kann durch Auflösen von Zink in der wässrigen Säure erhalten werden, krystallisirt in weissen, luftbeständigen, bitter schmeckenden Nadeln.

Naphtylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.(C_{20}H_7)S_2O_5$, ist dem Barytsalz ganz ähnlich, aber leichter löslich in Wasser als dieses. Es hat einen bitter metallischen, sehr wenig süssen Geschmack, krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in leicht spaltbaren Blättchen.

Die wässrige Lösung dieses Salzes nimmt beim Kochen mit Bleioxyd 1 At. davon auf und verbindet sich damit zu einem basischen Salz, welches beim Erkalten pulverförmig niederfällt. Bei noch längerem Kochen entsteht ein anderes basisches Salz, welches im Ganzen 4 At. Blei enthält.

Naphtylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.(C_{20}H_7)S_2O_5$, setzt sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in glimmerartigen Blättchen ab von stark metallischem Geschmack; es löst sich nach Regnault in 9,7 Thln. Wasser von 20° C. Die wässrige Lösung wird durch anhaltendes Sieden nicht zersetzt (Regnault).

Naphtylschwefelsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.(C_{20}H_7)S_2O_5$. Man gewinnt diese Verbindung nach Kimberly durch Erhitzen einer Mischung von 1 Aeq. Naphtylsulfonchlorid mit nicht mehr als 2 Aeq. Alkohol in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr. Das Product wird hernach zur Entfernung der flüchtigen Gemengtheile, Chloräthyl und Alkohol, im Wasserbade erhitzt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen. Ist die in Wasser unlösliche Verbindung nicht farblos, so kann man sie durch Auflösen in dem dreifachen Volumen Aether unter Zusatz von frisch geglühter Thierkohle, womit man die Lösung mehrere Tage stehen lässt, leicht reinigen. Nach Verdunstung der klar filtrirten ätherischen Lösung, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure, stellt das naphtylschwefelsaure Aethyloxyd ein dickflüssiges Liquidum dar, welches, wenn bei seiner Darstellung und Reinigung nicht über 50°C. erhitzt war, schon nach wenigen Tagen bei 5° bis 12° C. in warzenförmig vereinigten Blättchen krystallisirt. War es stärker und länger erhitzt, so krystallisirt es erst nach wochen-, oft monatelangem Stehen, und dann meist sehr schön in dünnen, zugespitzten Blättchen.

Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, lässt sich, ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden, mit Wasser kochen, wird aber in alkoholischer Lösung durch Wasser leicht in Alkohol und Naphtylschwefelsäure zersetzt. Dieselbe Umwandlung bewirkt Kalilauge. — Wird die Verbindung mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°C. erhitzt, so zerlegt sie sich damit in Alkohol, Naphtalin und Schwefelsäure. — Fünffach-Chlorphosphor verwandelt sich damit in Phosphoroxychlorid, Chloräthyl und Naphtylsulfonchlorid.

Das naphtylschwefelsaure Aethyloxyd wird bei der Destillation unter Freiwerden von viel schwefliger Säure und Naphtalin mit Hinterlassung von etwas Kohle zerstört.

Abkömmlinge der Naphtylschwefelsäure.

Von den Abkömmlingen der Naphtylschwefelsäure, d. h. denjenigen Verbindungen, welche ein oder mehrere Atome Wasserstoff im Naphtylradical durch andere Körper vertreten enthalten, sind zur Zeit vier gechlorte, zwei gebromte und zwei nitrirte Säuren, ausserdem noch eine amidirte Verbindung bekannt.

Monochlornaphtylschwefelsäure[1]: $HO . C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} [S_2 O_4] O$. — Man gewinnt diese Säure, ähnlich wie die primäre Verbindung, durch Auflösen von Einfach-Chlornaphtalin (Bd. I, S. 524) in dem doppelten Volumen Schwefelsäure. Das Gemisch wird eine viertel Stunde lang auf 140° C. erhitzt und so eine durchsichtige, bräunliche Flüssigkeit erhalten, welche beim Abkühlen keine Veränderung zeigt, aber nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser zu einer weissen, butterartigen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird auf einem Ziegelstein ausgebreitet, welcher die freie Schwefelsäure einsaugt. Die Chlornaphtylschwefelsäure bleibt als weisse Masse zurück. Sie ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen zu einer bräunlichen Flüssigkeit und zersetzt sich dann unter Verbreitung eines naphtalinähnlichen Geruchs.

Ihre Salze sind nicht so leicht löslich in Wasser, wie die der Naphtylschwefelsäure.

Chlornaphtylschwefelsaures Kali: $KO . C_{20} (H_6 Cl) S_2 O_5$, ist ein weisses, mattes, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver. — Das Ammoniaksalz ist eine weisse, unkrystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Chlornaphtylschwefelsaurer Baryt: $BaO . C_{20} (H_6 Cl) S_2 O_5$ (bei 150° C.), krystallisirt in mattweissen, mikroskopischen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, bei 150° C. wasserfrei.

Das Bleisalz ist ein weisses, fast unlösliches Pulver, das Silbersalz ein weisser käsiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, erleidet schon bei 100° C. Zersetzung.

Dichlornaphtylschwefelsäure: $HO . C_{20} (H_5 Cl_2) [S_2 O_4] O$, bildet sich nach Zinin[2] auf gleiche Weise, wie die vorige Verbindung, aus Dichlornaphtalin (Bd. I, S. 527) durch Auflösen in Schwefelsäure bei 140° C., und ist wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche Laurent durch

[1] Zinin, Journal für prakt. Chemie Bd. 33, S. 36. — [2] A. a. O.

Behandlung des Bd. I, S. 525 beschriebenen Chlornaphtylchlorür-Dichlorwasserstoffs mit rauchender Schwefelsäure gewonnen hat.

Die Dichlornaphtylschwefelsäure ist eine weisse, butterartige Substanz von etwas grösserer Consistenz als die einfach gechlorte Säure. — Ihr Kalisalz ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen weissen, fettglänzenden Nadeln. Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich.

Das Barytsalz: $BaO . C_{20} (H_5 Cl_2) S_2 O_5$ (bei 150° C.), ist schwer löslich und bildet weisse, fettglänzende, feine Nadeln.

Das Silbersalz: $AgO . C_{20} (H_5 Cl_2) S_2 O_5$, krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, ist wenig löslich in Wasser.

Trichlornaphtylschwefelsäure: $HO . C_{20} (H_4 Cl_3) [S_2 O_4] O$. — Man gewinnt diese Säure, ähnlich den beiden vorhergehenden, nach Laurent[1]) durch Auflösen von Dreifach-Chlornaphtalin (Bd. I, S. 532) in rauchender Schwefelsäure. Beim Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kali entsteht sogleich ein reichlicher gallertartiger Niederschlag, welcher sich beim Kochen wieder löst. Die heiss filtrirte Lösung gesteht beim Erkalten, auch wenn sie sehr verdünnt ist, zu einer durchscheinenden Gallerte, welche aus verfilzten, mikroskopischen, langen, dünnen Nadeln besteht. Dieses trichlornaphtylschwefelsaure Kali, durch Waschen mit kaltem Wasser auf dem Filter gereinigt, wird in siedender wässriger Lösung durch essigsaures Bleioxyd als weisser, gallertartiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt. Durch Zersetzung des in heissem Wasser vertheilten Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die Trichlornaphtylschwefelsäure in wässriger Lösung, welche, vom schwefelsauren Bleioxyd heiss filtrirt, die Säure beim Erkalten als durchsichtige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Gallerte absetzt. Sie wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, woraus sie sich beim Erkalten als Krystallbrei ausscheidet.

Die Trichlornaphtylschwefelsäure ist eine sehr starke Säure. Ihre meisten Salze sind in kaltem Wasser, zum Theil auch in heissem Wasser unlöslich. Daher vermag sie die Schwefelsäure aus schwefelsaurem Kali und Natron auch bei grosser Verdünnung zu verdrängen.

Das Kalisalz ist, wie vorhin bemerkt, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem sehr leicht löslich. Siedender Alkohol löst nur wenig davon. — Das Ammoniaksalz ist leicht löslich in Wasser und wässrigem Ammoniak.

Trichlornaphtylschwefelsaurer Baryt: $BaO . C_{20} (H_4 Cl_3) S_2 O_5$, setzt sich nach dem Vermischen heisser Lösungen von verdünntem Chlorbaryum und trichlornaphtylschwefelsaurem Ammoniak beim Erkalten als gallertartiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ab. Es bedarf 300 bis 400 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. — Das Kalksalz verhält sich der Barytverbindung ganz ähnlich.

---

[1]) Comptes rendus de l'Acad. Bd. 21, S. 33. — Im Auszug in Annalen der Chemie Bd. 72, S. 299.

Tetrachlornaphtylschwefelsäure: $HO . C_{20} (H_3 Cl_4) [S_2 O_4] O$. Sie bildet sich nach Laurent[1]) aus dem Vierfach-Chlornaphtalin (Bd. I, S. 536) durch Auflösen in warmer, rauchender Schwefelsäure genau so wie die vorige Verbindung, mit welcher sie überhaupt grosse Aehnlichkeit besitzt. Sie ist fast unlöslich in kaltem und auch nur wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Das Kalisalz: $KO . C_{20} (H_3 Cl_4) S_2 O_5$, scheidet sich beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in krystallinischen Flocken ab. In Alkohol ist es löslich.

Bromnaphtylschwefelsäure[2]): $HO . C_{20} (H_6 Br) [S_2 O_4]$. — Sie ist bis jetzt nur in Verbindung mit Basen bekannt und wird durch Auflösen von Einfach-Bromnaphtalin (Bd. I, S. 543) in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure erhalten. Das mit Wasser verdünnte Säuregemisch wird mit Kali neutralisirt, darauf zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das

Kalisalz: $KO . C_{20}(H_6 Br) S_2 O_5$, als Krystallbrei ab. Es wird auf einem Filter mit etwas kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der bromnaphtylschwefelsaure Baryt: $BaO . C_{20} (H_6 Br) S_2 O_5$, setzt sich beim Vermischen warmer, nicht zu verdünnter Lösungen des Kalisalzes und von Chlorbaryum als krystallinischer Niederschlag ab. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Auch die übrigen Salze der Bromnaphtylschwefelsäure sind meist sehr schwer löslich und lassen sich leicht durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalze darstellen.

Dibromnaphtylschwefelsäure[3]): $HO . C_{20} (H_5 Br_2) [S_2 O_4] O$. — Ihre Darstellung mittelst Dibromnaphtalin (Bd. I, S. 544) und rauchender Schwefelsäure geschieht eben so, wie bei der vorigen Säure angegeben ist.

Das Kalisalz: $KO . C_{20} (H_5 Br_2) S_2 O_5$, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. — Das Barytsalz: $BaO . C_{20} (H_5 Br_2) S_2 O_5$, durch doppelte Zersetzung der heissen Lösungen des Kalisalzes und von Chlorbaryum erhalten, scheidet sich beim Erkalten als flockiger, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag ab.

Nitronaphtylschwefelsäure[4]): $HO . C_{20} (H_6, NO_4) [S_2 O_4] O$. — Nitronaphtalin löst sich in rauchender Schwefelsäure mit rother, allmälig braun werdender Farbe. Die gebildete Nitronaphtylschwefelsäure wird durch Neutralisiren des mit Wasser gehörig verdünnten Gemisches mit kohlensaurem Bleioxyd an Blei gebunden, und darauf die Lösung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Sie bildet sich ferner durch Kochen der Naphtylschwefelsäure mit Salpetersäure.

---

[1]) A. a. O. — [2]) Laurent a. a. O.. — [3]) Laurent a. a. O. — [4]) Laurent, Comptes rendus de l'Acad. Bd. 21, S. 33 und Bd. 31, S. 33.

Man erhält sie durch Verdampfen der wässrigen Lösung, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure in mikroskopischen, rhomboëdrischen Blättchen krystallisirt. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Schwefelammonium in Amidonaphtylschwefelsäure übergeführt.

Das Kalisalz setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in unregelmässigen Krystallen ab, ist in Alkohol wenig löslich. — Das Ammoniaksalz krystallisirt bei langsamer Verdunstung bald in rhombischen Blättern, bald in langen Nadeln. — Das Barytsalz bildet Krusten. — Das Kalksalz krystallisirt mit 1 At. Wasser, welches es erst bei 140° C. verliert.

Dinitronaphtylschwefelsäure: $HO\,.\,(C_{20}\,H_5\,[NO_4]_2)\,[S_2\,O_4]\,O$. Diese Säure hat Laurent durch längere Behandlung mit Salpetersäure erhalten und davon das Ammoniaksalz dargestellt, welches in schönen gelben Nadeln krystallisirt. Weitere Angaben fehlen.

Amidonaphtylschwefelsäure: $HO\,.\,C_{20}\,(H_6,\,H_2\,N)\,[S_2\,O_4]\,O$. Sie ist von Piria [1]) durch Behandlung von Nitronaphtalin mit saurem schwefligsaurem Ammoniak erhalten und von ihm Naphtionsäure genannt. Sie ist isomer mit der gleichzeitig sich bildenden, sehr unbeständigen, von Piria Thionaphtamsäure genannten Säure, welche als Naphtylamidschwefelsäure: $HO\,.\left\{\begin{matrix}C_{20}\,H_7\\H\end{matrix}\right\}N,\,[S_2\,O_4]\,O$, zu betrachten ist, und zur Naphtionsäure in gleicher Beziehung steht, wie die Sulfanilidsäure zur isomeren Amidophenylschwefelsäure.

Aus kalten Lösungen gefällt, stellt die Amidonaphtylschwefelsäure ein weisses, voluminöses Pulver dar; aus heissen Lösungen abgeschieden, bildet sie eine Masse kleiner, leichter, weisser, seideartiger Krystalle, welche dem Asbest gleichen. Diese Krystalle enthalten 1 At. Krystallwasser, welches bei 100° C. fortgeht. Sie ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser und Alkohol kaum löslich. Sie braucht bei gewöhnlicher Temperatur 2000 Thle. Wasser zur Lösung. Von siedendem Wasser wird sie leichter gelöst, sie setzt sich daraus beim Erkalten in weissen, glänzenden Nadeln ab. — Auf einem Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter Ausgabe von schwefliger Säure und aromatischen, an Bittermandelöl erinnernden Dämpfen; es hinterbleibt eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle.

Die Darstellung der Amidonaphtylschwefelsäure geschieht durch Reduction der Nitronaphtylschwefelsäure mittelst Schwefelammonium, oder einfacher nach Piria durch Behandlung von Nitronaphtalin mit schwefligsaurem Ammoniak, auf folgende Weise.

Man erwärmt 2 Pfund Alkohol mit 200 Grm. Nitronaphtalin (gleich so, wie man es nach dem Bd. I, S. 555 zuerst beschriebenen Verfahren gewinnt) in einem Kolben, und fügt, wenn alles gelöst ist, 2 Pfund einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von 1,24 specif. Gewicht unter

---

1) Annalen der Chemie Bd. 78, S. 31 ff.

fortdauerndem Erwärmen und häufigem Umschütteln hinzu. Die Mischung nimmt alsbald eine röthliche Färbung an und wird hernach gelblich. Lässt man sie fortwährend schwach sieden, so setzt sich auf der inneren Wand des Kolbens eine krystallinische Kruste von saurem schwefligsaurem Ammoniak ab, welche sich bald so verdickt, dass das Sieden häufig durch plötzliche Dampfentwickelung unterbrochen wird. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, trägt man in die dann gewöhnlich sauer reagirende Flüssigkeit so lange pulverförmiges kohlensaures Ammoniak ein, bis sie alkalisch reagirt, und wiederholt dies, sobald sich die saure Reaction zeigt.

Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaassregel würde zudem die mit der Amidonaphtylschwefelsäure gleichzeitig sich bildende sehr unbeständige Thionaphtamsäure zerstört werden, und in Folge davon eine harzartige Substanz in grosser Menge entstehen, welche den Fortgang der Operation hindert und die Reindarstellung der Amidonaphtylschwefelsäure sehr erschwert.

Bei Anwendung der angegebenen Gewichtsmengen ist die Umwandlung des Nitronaphtalins in Amidonaphtylschwefelsäure und Thionaphtamsäure nach achtstündigem gelindem und ununterbrochenem Sieden beendet, was man auch daran erkennt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit beim Eintragen in Wasser letzteres nicht mehr trübt.

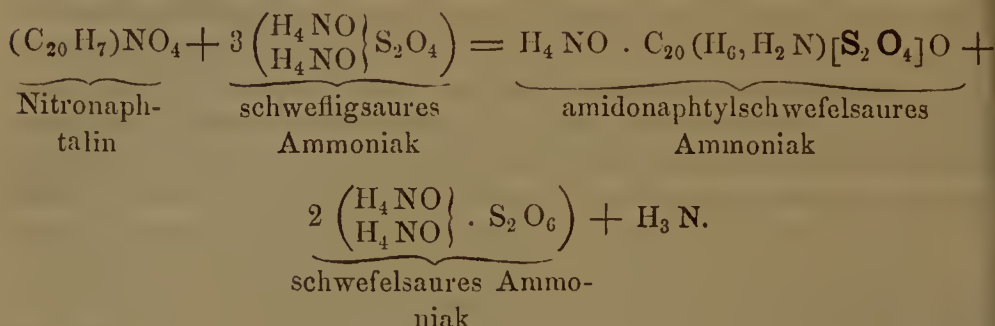
Die Flüssigkeit trennt sich hernach beim Stehen in zwei Schichten; die obere beträchtlichere Schicht ist eine alkoholische Lösung des gebildeten amidonaphtylschwefelsauren und thionaphtamsauren Ammoniaks, die untere Schicht besteht aus einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak.

Man hebt die obere Schicht ab und concentrirt sie in einer Schale über offenem Feuer, bis sie Syrupconsistenz erlangt hat. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen an einem kühlen Orte hat sich der grösste Theil des thionaphtamsauren Ammoniaks als eine Masse von orangegelben blättrigen Krystallen abgesetzt; die dicke unkrystallisirbare Mutterlauge enthält das amidonaphtylschwefelsaure Ammoniak nebst etwas schwefligsaurem Ammoniak.

Um daraus die Amidonaphtylschwefelsäure zu gewinnen, versetzt man die auf 100° C. erhitzte Mutterlauge mit Salzsäure im Ueberschuss, wobei schweflige Säure entweicht, bringt das zu gleicher Zeit ausgeschiedene, röthlichweisse, krystallinische Pulver, unreine Amidonaphtylschwefelsäure, auf ein Filter und wäscht dasselbe wiederholt mit Wasser und dann mit Alkohol, bis diese Flüssigkeiten vollkommen farblos durchlaufen. Zur völligen Reinigung bindet man die Säure an Kalk oder Natron, krystallisirt die Salze wiederholt um, bis sie farblos geworden sind, fällt darauf wieder durch reine Salzsäure, und wäscht den Niederschlag wie vorhin mit Wasser und Alkohol gut aus.

Man erhält so nach Piria aus 200 Grm. Nitronaphtalin etwas über 60 Grm. amidonaphtylschwefelsaures Natron und beinahe eben so viel thionaphtamsaures Salz.

Die Bildung der Amidonaphtylschwefelsäure aus Nitronaphtalin und schwefligsaurem Ammoniak lässt sich durch folgende Gleichung symbolisch ausdrücken:



Wie es kommt, dass das Nitronaphtalin bei obiger Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniak zur Hälfte in Amidonaphtylschwefelsäure und zur anderen Hälfte in die isomere Thionaphtamsäure übergeht, ist zur Zeit eben so wenig zu erklären, als die ähnliche Erfahrung, dass das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd durch Wasser in gleiche Mengen Aetherschwefelsäure und der isomeren Isäthionsäure umgewandelt wird.

Verwandlungen der Amidonaphtylschwefelsäure. Sie ist im Allgemeinen eine sehr beständige Säure und nur durch oxydirende Körper leicht zersetzbar. Sie verträgt Kochen mit concentrirter Salzsäure, ohne verändert und selbst ohne gelöst zu werden. — Sie löst sich in concentrirter warmer Schwefelsäure zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Man kann ihre Lösung in Schwefelsäure sogar auf 200° C. erhitzen. Erst bei 220° C. beginnt sie sich unter Entbindung von schwefliger Säure zu schwärzen. — Sie verträgt auch Kochen mit sehr concentrirter Natronlauge ohne die mindeste Veränderung.

Reine verdünnte Salpetersäure ist ohne Einwirkung darauf; aber concentrirte, besonders salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure verwandelt sie leicht in ein braunes Harz. Eben so wirkt Chlorgas beim Einleiten in die wässrige Lösung eines ihrer Salze, so wie die Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Sie ist überhaupt so leicht oxydirbar, dass sie, im feuchten Zustande mit der Luft in Berührung, bald verändert wird und sich färbt, weshalb bei ihrer Abscheidung aus den Salzen und den Reinigungsprocessen die Luft möglichst abzuhalten und ausgekochtes Wasser zu benutzen ist.

Amidonaphtylschwefelsaure Salze. Die Amidonaphtylschwefelsäure ist eine ziemlich starke Säure und treibt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, woher es kommt, dass sie von wässrigem essigsaurem Kali leicht und in grosser Menge gelöst wird. Es verdient Beachtung, dass das analog zusammengesetzte Taurin (die Amidoäthylschwefelsäure) nur ausserordentlich schwach saure Eigenschaften besitzt. Die Natur des das eine extraradicale Sauerstoff-

atom der Schwefelsäure ersetzenden amidirten Radicals scheint auf den Grad der Acidität von wesentlichem Einfluss zu sein. Die sauren Eigenschaften solcher amidirter organischer Schwefelsäuren treten, wie es scheint, durchweg um so stärker hervor, je mehr in diesen Radicalen die Anzahl der Kohlenstoffatome zu- und die der Wasserstoffatome abnimmt.

Die amidonaphtylschwefelsauren Salze sind fast sämmtlich in Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Besonders zeichnen sich das Natron-, Kalk- und Magnesiasalz durch Schönheit und Regelmässigkeit ihrer Krystalle aus. Es gelingt nicht, den diesen Salzen fest anhaftenden röthlichen Farbstoff durch Thierkohle oder durch Bleioxydhydrat zu entfernen. Am besten erreicht man dies durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol unter Abschluss des Lichtes. Der grösste Theil der färbenden Materie bleibt hierbei in Lösung, wogegen beim Umkrystallisiren aus Wasser die Flüssigkeit farblos wird und die Krystalle allen Farbstoff mit sich führen. Dieser färbenden Materie verdanken die Lösungen der amidonaphtylschwefelsauren Salze ohne Zweifel die Eigenschaft, beim Hindurchsehen mit verschiedenen Farben, roth, blau und violett zu schillern. Noch bei sehr grosser Verdünnung, z. B. in einer Auflösung von 1 Thl. des Natronsalzes in 200,000 Thln. Wasser, ist diese Fluorescenz deutlich wahrnehmbar.

Die Lösungen der Salze halten sich im Dunkeln unverändert, bei Einwirkung der Luft und des Lichtes nehmen sie eine rothe Färbung an.

Amidonaphtylschwefelsaures Kali: $KO . C_{20}(H_6, H_2N) S_2 O_5$. Man erhält es nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus möglichst kleinen Mengen Alkohol in sehr kleinen glimmerartigen, schwach gefärbten Blättchen. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich, dagegen in kalter wässriger oder alkoholischer Kalilauge sehr wenig löslich. Man stellt es am besten durch Auflösen der rohen Säure in kochender concentrirter Kalilauge dar. Dieselbe färbt sich dabei braun und setzt das Salz beim Erkalten krystallinisch ab.

Amidonaphtylschwefelsaures Natron: $NaO . C_{20}(H_6, H_2N) S_2 O_5 + 8 HO$. Eine Mischung der rohen Säure und von gepulvertem kohlensaurem Natron wird mit einer kleinen Menge 60procentigen Alkohols erwärmt und hernach die Lösung siedend heiss filtrirt. Nach 12stündigem Stehen ist dann das Natronsalz in durchsichtigen und wenig gefärbten grossen Prismen auskrystallisirt. Die Mutterlauge setzt bei freiwilliger Verdunstung noch mehr davon ab, doch ist diese letzte Krystallisation mehr gefärbt. — Um sie zu reinigen, soll man die Krystalle nach Piria pulvern und auf einem Trichter mit concentrirter alkoholischer Natronlauge auswaschen, welche die harzige Materie auflöst, ohne das Salz selbst anzugreifen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem kochendem Alkohol mit Anwendung von Thierkohle erhält man das Salz schliesslich rein und fast ungefärbt. Nur selten gewinnt man es vollkommen weiss.

Diese Krystalle sind grosse, gut ausgebildete Prismen des mono-

klinometrischen Systems. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, sind unlöslich in Aether, wenig löslich in Kali- und Natronlauge. Sie verlieren 7 At. Wasser noch unter 100° C., das letzte Atom bei 130° C. Das entwässerte Salz nimmt beim Liegen an feuchter Luft alles Wasser wieder auf, löst sich dann aber in Alkohol bei weitem nicht mehr so leicht, und vollständig erst beim Kochen. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Salz nicht wieder in den schönen Prismen, sondern in undeutlichen, blumenkohlartig zusammengewachsenen Krystallen. Doch ändert sich das Ansehen dieser Masse bald, und sie verwandelt sich in dicke, regelmässige Prismen von derselben Form wie anfänglich.

Aus Wasser krystallisirt das Salz stets undeutlich in nicht bestimmbaren Formen, vielleicht mit anderem Wassergehalt.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig.

Das Barytsalz wird am besten auf die Weise dargestellt, dass man reines Natronsalz (2 Thle.) und Chlorbaryum (1 Thl.) in wenig (10 Thln.) siedendem Wasser löst, und die beim Erkalten sich absetzenden Krystalle mehrmals umkrystallisirt. Aus ziemlich concentrirter, siedender, wässriger Lösung scheidet es sich während des Erkaltens in kleinen glimmerartigen Blättchen aus; in verdünnter Lösung beginnt die Krystallisation erst nach völligem Erkalten, und es bilden sich dann grosse durchsichtige Blätter, welche an der Luft sehr leicht verwittern.

Amidonaphtylschwefelsaurer Kalk: $CaO . C_{20}(H_6, H_2N) S_2 O_5 + 8 HO$, ist von allen Salzen am leichtesten rein zu erhalten. Wird die durch Kochen der rohen Säure mit Kalkmilch erhaltene, auf dem Wasserbade abgedampfte Lösung einige Zeit sich überlassen, so setzt sich das Salz nach 12 bis 24 Stunden in grossen, röthlich gefärbten Krystallen ab. Beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr davon, aber stärker gefärbt. Durch Abwaschen des gepulverten Salzes auf einem Trichter mit kaltem Alkohol wird die harzige, färbende Materie leicht daraus entfernt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle bekommt man das Salz in weissen, fettglänzenden, unvollkommen durchsichtigen Tafeln. Einzeln betrachtet sind diese Krystalle farblos, aber in Masse gesehen, zeigen sie eine sehr schöne rosenrothe Färbung. Sie verlieren 7 At. Wasser bei 100° C., das achte erst bei 140° C.

Der amidonaphtylschwefelsaure Kalk ist in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich. Die Lösung verändert sich an der Luft und am Lichte, wie die der anderen Salze.

Amidonaphtylschwefelsaure Magnesia: $MgO . C_{20}(H_6, H_2N) S_2 O_5 + 8 HO$ und $10 HO$. Das Salz wird durch mehrstündiges Kochen von 2 Thln. der rohen Säure und 1 Thle. kohlensaurer Magnesia mit Wasser erhalten, und krystallisirt aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten in stark roth gefärbten Nadeln. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol gereinigt.

Es krystallisirt aus concentrirter heisser Lösung beim Erkalten in langen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, welche 8 At. Wasser enthalten, an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehen und dabei trübe werden. — Bei freiwilliger Verdunstung der von jenen Krystallen abgegossenen Mutterlauge erhält man es mit 10 At. Wasser in sehr schönen grossen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems. Sie sind roth gefärbt, luftbeständig, verlieren bei 100° C. das Wasser nur zum Theil, bei 150° C. vollständig.

Das Zinksalz gewinnt man durch Auflösen von 2 Thln. Natronsalz und 1 Thl. schwefelsaurem Zinkoxyd in wenig siedendem Wasser; es krystallisirt beim Erkalten in grossen perlmutterglänzenden Blättern vom Ansehen des Naphtalins. Es ist leicht in Wasser und in warmem absolutem Alkohol löslich. Aus letzterem krystallisirt es in kurzen vierseitigen Prismen. Es verliert bei 90° C. Krystallwasser und wird undurchsichtig.

Amidonaphtylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.C_{20}(H_6,H_2N)S_2O_5 + 2HO$. Salpetersaures (nicht essigsaures) Bleioxyd wird in heisser concentrirter Lösung des Natronsalzes aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich jenes Bleisalz in kurzen, roth gefärbten Nadeln ab. Man erhält es nie vollkommen weiss. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Im trocknen Luftstrom erhitzt, verliert es erst bei 150° C. sein Wasser.

Amidonaphtylschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.C_{20}(H_6,H_2N)S_2O_5 + 2HO$, fällt beim Vermischen des Natronsalzes mit salpetersaurem Silber als leichtes weisses, käsiges Pulver nieder, welches sich bald mehr, bald weniger rasch in kleine, schwere, körnige, demantglänzende Krystalle verwandelt. Es ist in warmem Wasser einigermaassen löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Am Lichte färbt es sich grau. Es verliert sein Krystallwasser bei 120° C.

Wird das Silbersalz mit Wasser zum Kochen erhitzt und dann Ammoniak hinzugefügt, so erhält man eine klare, farblose Lösung, woraus beim Erkalten amidonaphtylschwefelsaures Ammon-Argentammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix}H_4N\\H_2\\Ag\end{matrix}\right\}NO.C_{20}(H_6,H_2N)S_2O_5 + 2HO$, krystallisirt. Dasselbe bildet weisslich graue, körnige Krystalle, wird vom Licht wenig verändert, giebt beim Erwärmen Ammoniak aus.

Naphtylsulfonchlorid[1]).

Zusammensetzung: $(C_{20}H_7)[S_2O_4]Cl$. — Seine Darstellung geschieht leicht durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen von bei 100° C. getrocknetem naphtylschwefelsaurem Natron und Fünffach-Chlorphosphor

[1]) Kimberly, Annalen der Chemie Bd. 114, S. 131.

in einer gelinde erwärmten grossen Reibschale. Die Masse erhitzt sich stark, wird zuerst flüssig und erstarrt nach vollständigem Mischen. Man übergiesst das Ganze nach dem Erkalten mit viel Wasser, und reibt so oft mit frischem Wasser zusammen, bis alles Phosphoroxychlorid und Chlornatrium entfernt sind. Der feste Rückstand besteht aus fast reinem Naphtylsulfonchlorid. Es wird nach oberflächlichem Abtrocknen zwischen Fliesspapier in alkoholfreiem Aether gelöst, filtrirt und der Aether zuletzt bei 100° C. verdunstet.

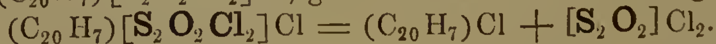
Das vollkommen rein erhaltene Naphtylsulfonchlorid ist eine weisse geruchlose Masse, schmilzt bei 65° C. und erstarrt hernach blättrig-krystallinisch. Die Blätter sind zu Kugeln gruppirt. Es ist leicht löslich in Aether. Die bei 25° C. gesättigte ätherische Lösung hat Syrupconsistenz und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von rhombischen Blättchen, deren Form erst bei 20facher Vergrösserung sichtbar ist. Auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht.

In Wasser ist es unlöslich und wird davon nur langsam in Salzsäure und Naphtylschwefelsäure zersetzt. Rascher erfolgt diese Zersetzung beim Kochen mit Wasser, sehr leicht durch wässrige und besonders durch alkoholische Kalilauge.

Absoluter Alkohol wirkt in der Kälte nur langsam darauf ein, beim Erwärmen entsteht naphtylschwefelsaures Aethyloxyd und Chloräthyl.

Das Naphtylschwefelsäurechlorid wird beim Erhitzen bis auf die Siedetemperatur grösstentheils zersetzt, und nur wenig davon destillirt unverändert über. Die von Entwickelung von schwefliger Säure und Schwärzung begleitete Zersetzung beginnt schon bei 120° C.

Durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor erfährt das Naphtylsulfonchlorid wahrscheinlich eine ähnliche Zersetzung wie das Benzoxylchlorid; doch hat Carius[1]), welcher dieses Verhalten beobachtete, die Verbindung: $(C_{20}H_7)[\mathbf{S_2O_2Cl_2}]Cl$, nicht isolirt, dagegen die Zersetzungsproducte derselben untersucht. Wird das Product, welches durch Behandlung von Naphtylsulfonchlorid mit Fünffach-Chlorphospor-säure bei 150° bis 160° C. resultirt, der Destillation unterworfen, so geht zuerst ein Gemenge von Schwefligsäurechlorid nebst Phosphoroxychlorid über, und wenn der Siedepunkt 260° C. erreicht hat, so destillirt auch der Rückstand vollständig ab. Dieses letztere Destillat ist Naphtylchlorür: $C_{20}H_7Cl$. Seine Entstehung aus der intermediären, nicht isolirten Verbindung: $(C_{20}H_7)[\mathbf{S_2O_2Cl_2}]Cl$, geschieht nach der Gleichung:



$$(C_{20}H_7)[\mathbf{S_2O_2Cl_2}]Cl = (C_{20}H_7)Cl + [\mathbf{S_2O_2}]Cl_2.$$

Das so gewonnene Naphtylchlorür ist ein fast farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 1,203 specif. Gewicht, bei 6,4° C. Es hat einen schwachen, an Naphtalin erinnernden Geruch, siedet constant bei 260° C., wird durch alkoholische Kalilauge nicht verändert. Es ist, wovon sich Carius durch einen besondern Versuch überzeugte, identisch mit dem

[1]) Annalen der Chemie Bd. 114, S. 145.

Bd. I, S. 524 beschriebenen, von Laurent aus dem Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff dargestellten Naphtylchlorür.

Dinaphtylsulfon; Sulfonaphtalin[1].

Zusammensetzung: $C_{40}H_{14}S_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\C_{20}H_7\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$. — Das Sulfonaphtalin ist, wie jene Formel ausspricht, dem S. 790 beschriebenen Sulfobenzid ähnlich zusammengesetzt, und wird wie dieses durch Behandeln von Naphtalin mit rauchender oder besser wasserfreier Schwefelsäure gewonnen.

Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in eine Vorlage, welche geschmolzenes Naphtalin enthält, löst hernach die erst roth, dann braun gewordene Masse in kochendem Wasser und filtrirt. Was auf dem Filter zurückbleibt, ist ein Gemenge von Sulfonaphtalin und unverändertem Naphtalin. Letzteres lässt sich durch anhaltendes Kochen des Gemenges mit Wasser entfernen. Die übrigbleibende, fettähnliche, am Glase haftende Masse wird mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Sulfonaphtalin auflöst und bei freiwilliger Verdunstung krystallinisch absetzt.

Das Sulfonaphtalin ist in Wasser unlöslich, und wird auch von gewöhnlichem Weingeist in der Kälte kaum, etwas mehr beim Erwärmen gelöst (Gericke). Absoluter Alkohol löst es in reichlicher Menge (Berzelius). — Es schmilzt zwischen 90° und 95° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten gummiartig, schwärzt sich beim stärkeren Erhitzen und sublimirt nur zum kleinsten Theile unverändert.

Von rauchender Salpetersäure wird es zersetzt; Wasser fällt hernach aus der Lösung weisse Flocken. — Alkoholische Kalilauge ist auch bei Siedhitze ohne Einwirkung darauf.

Aethylensulfin und Aethylensulfon.

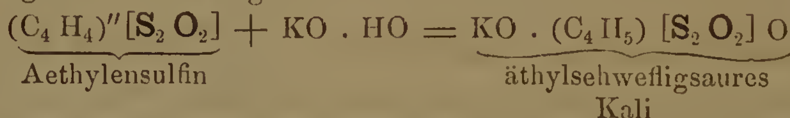
Mit diesen Namen belege ich zwei Oxydationsproducte des Aethylensulfids: $(C_4H_4)\,S_2$, welche aus diesem durch directe Oxydation hervorgehen, von der

Zusammensetzung: $(C_4H_4)''[S_2O_2]$ und $(C_4H_4)''[S_2O_4]$. Die erstere Verbindung, das Aethylensulfin, ist der schwefligen Säure zu vergleichen; sie enthält das Radical $[S_2O_2]$ derselben mit dem zweiatomigen Aethylen verbunden; die zweite Verbindung, das Aethylensulfon, enthält das nämliche Aethylen mit dem Schwefelsäureradical in derselben Weise vereinigt.

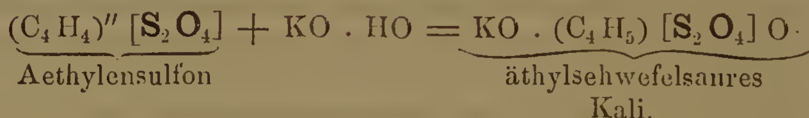
---

[1] Berzelius, Annalen der Chemie Bd. 28, S. 9. — Regnault, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 65, S. 87. — Gericke, Annalen der Chemie Bd. 100, S. 216.

Bei dieser Zusammensetzungsweise steht zu erwarten, dass jene beiden Verbindungen unter günstigen Versältnissen, etwa bei Behandlung mit Alkalien, durch Aufnahme der Elemente von Wasser, die eine in äthylschweflige Säure, die andere in Aethylschwefelsäure übergehen, nach folgenden Gleichungen:



$$\underbrace{(C_4H_4)''[S_2O_2]}_{\text{Aethylensulfin}} + KO \,.\, HO = \underbrace{KO \,.\, (C_4H_5)\,[S_2O_2]\,O}_{\text{äthylschwefligsaures Kali}}$$



$$\underbrace{(C_4H_4)''\,[S_2O_4]}_{\text{Aethylensulfon}} + KO \,.\, HO = \underbrace{KO \,.\, (C_4H_5)\,[S_2O_4]\,O}_{\text{äthylschwefelsaures Kali.}}$$

Wirklich hat Crafts gefunden, dass das indifferente Aethylensulfon sich in wässriger Kalilauge löst und hernach durch Säure nicht wieder gefällt wird, dass es sich vielmehr in einem Körper mit sauren Eigenschaften umwandelt. Es bleibt zu prüfen, ob diese Substanz wirklich Aethylschwefelsäure ist.

Es wurde Bd. I, Seite 356 erwähnt, dass nach Versuchen von Löwig und Weidmann aus dem Aethylenchlorid (Vinylchlorür-Chlorwasserstoff) durch Behandlung mit Schwefelkalium verschiedene schwefelhaltige Producte entstehen. Eins derselben, das Aethylensulfid, $(C_4H_4)\,S_2$, ist neuerdings von Husemann [1]) und fast gleichzeitig von Crafts [2]) näher untersucht.

Man gewinnt das krystallinische Aethylensulfid nach Husemann (von diesem Diäthylensulfür genannt) sehr leicht aus dem zuerst von Löwig und Weidmann beschriebenen, in allen Lösungsmitteln fast unlöslichen amorphen Aethylensulfid, welches beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium mit Aethylenbromid entsteht, durch mehrtägiges Erhitzen in hermetisch verschlossene Glasröhren mit Schwefelkohlenstoff auf 160° bis 170° C., oder auch durch Erhitzen gleicher Aequivalente von Kohlensulfid-Aethylensulfid: $C_4H_4S_2 \,.\, C_2S_4$ und Bromäthylen auf 130° bis 140° C.

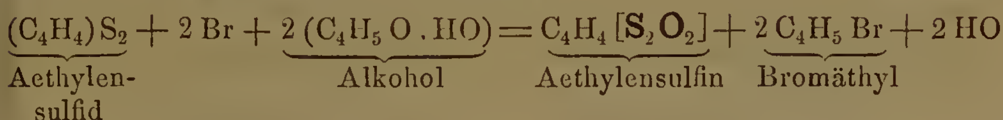
Es ist ein fester, flüchtiger, in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, sowie in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löslicher Körper, krystallisirt aus kochendem absolutem Alkohol in dünnen, blendend weissen, klinorhombischen Tafeln. Es verflüchtigt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, in beträchtlicher Menge bei 54° C., schmilzt bei 111° C., siedet bei 200 C. ohne Zersetzung. Seine Dampfdichte beträgt 4,280; es hat danach das Aethylensulfid, als organisches Radical, gleich dem Aethyl, im freien Zustande ein doppelt so hohes Atomgewicht, nämlich $C_8H_8S_4$, wie es muthmaasslich in seinen Verbindungen besitzt.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 123, S. 83. — Chemisches Centralblatt 1862, S. 497 u. S. 505. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 124, S. 110 u. Bd. 125, S. 123.

Das Aethylensulfid vereinigt sich mit den Salzen verschiedener edler Metalle, beim Vermischen der alkoholischen Lösungen, zu krystallinischen Verbindungen, es verbindet sich ferner direct mit 2 At. Chlor, Brom und Jod. — Das Aethylenschwefelchlorid: $(C_4H_4)S_2Cl_2$, und Aethylenschwefelbromid: $(C_4H_4)S_2Br_2$, sind sehr unbeständige Verbindungen und zerlegen sich schon an der Luft durch die Feuchtigkeit derselben in Aethylensulfin und Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure.

Das Aethylensulfin: $(C_4H_4)''[S_2O_2]$, bildet sich sehr leicht aus dem Aethylensulfid durch Eintröpfeln von Brom in die alkoholische Lösung desselben. Es erfolgt eine lebhafte Reaction und nach Beendigung derselben krystallisirt das erzeugte Aethylensulfin aus. Bei diesem Process entsteht wahrscheinlich primär Aethylenschwefelbromid, welches sich im status nascens mit dem Alkohol weiter in Aethylensulfin, Bromäthyl und Wasser umsetzt (Husemann):



$$\underbrace{(C_4H_4)S_2}_{\text{Aethylensulfid}} + 2\,Br + \underbrace{2\,(C_4H_5O\,.\,HO)}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_4\,[S_2O_2]}_{\text{Aethylensulfin}} + \underbrace{2\,C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} + 2\,HO$$

Man erhält diese Verbindung auch durch directe Oxydation des Aethylensulfids mit Salpetersäure, wenn man dasselbe in kleinen Portionen zu rauchender Salpetersäure setzt und hernach die Säure verdampft. Der beim Erkalten krystallinisch sich ausscheidende Körper wird erst mit etwas Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, bis zum Verschwinden der sauren Reaction.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Aethylensulfin ist eine geruch- und farblose neutrale krystallinische Substanz, in Wasser und Salpetersäure leicht löslich, in Alkohol weniger, in Aether fast gar nicht löslich. Es krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung beim raschen Erkalten in langen weissen Prismen. Bei langsamer Krystallisation erhält man es in kleinen, sehr scharf ausgebildeten, weissen, durchsichtigen, stark lichtbrechenden geschobenen Tafeln, oft von 3 bis 4 Linien Länge. Auch aus einer weniger concentrirten Lösung setzen sich diese Tafeln nach Zusatz von etwas starkem Alkohol bei freiwilliger Verdunstung ab.

Beim Erhitzen schwärzt es sich und liefert, ohne zu schmelzen, unangenehm riechende Zersetzungsproducte. Die wässrige Lösung wird durch Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze nicht gefällt. — Chlorwasser erzeugt darin einen weissen, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher sich in Wasser und Alkohol nur wenig löst, und welchen Husemann für Chloräthylensulfin: $(C_4H_3Cl)\,[S_2O_2]$ hält.

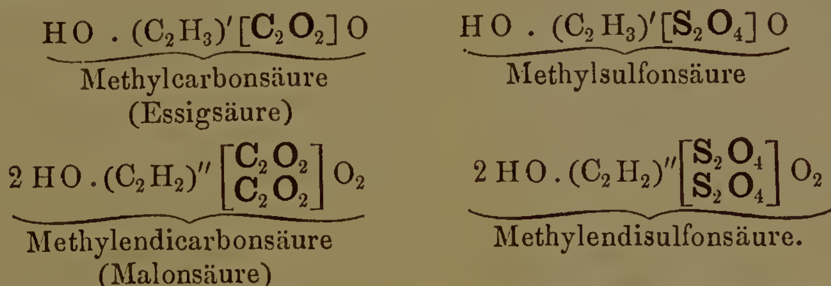
Es geht mit Säuren keine Verbindungen ein, auch von Ammoniak wird es nicht angegriffen; aber von Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung von Aethylensulfid und bräunlichen harzartigen Substanzen.

Aethylensulfon: $(C_4H_4)\,[S_2O_4]$. — Diese Verbindung entsteht durch halbstündiges Erhitzen des Aethylensulfins mit rauchender Salpetersäure in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 150° C. Sobald die Flüssigkeit mit einer erheblichen Menge Untersalpetersäure beladen ist, scheidet sich das Aethylensulfon in kleinen Krystallaggregaten aus. Der Röhreninhalt wird nach dem Erkalten in Wasser gebracht, und das darin unlösliche Aethylensulfon mit siedendem Wasser gewaschen. Um dasselbe von den letzten Spuren noch anhängenden Aethylensulfins zu trennen, löst man es am besten in concentrirter Salpetersäure, und fällt hernach wieder mit Wasser aus.

Das Aethylensulfon krystallisirt aus seiner Lösung in sehr concentrirter Salpetersäure in mikroskopischen Prismen, die an den Enden stumpfe Zuspitzungen haben. Es ist in gewöhnlicher Salpetersäure wenig löslich, unlöslich in Wasser, selbst siedendem. — Von wässriger Kalilauge wird es ohne Schwärzung gelöst, und hernach durch Säuren nicht wieder gefällt. Wahrscheinlich assimilirt hierbei das Aethylensulfon die Elemente von Wasser und wird in Aethylschwefelsäure umgewandelt.

Disulfonsäuren.

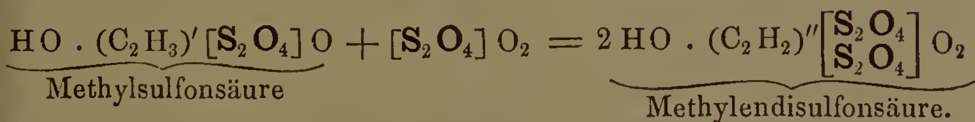
Die Disulfonsäuren correspondiren den Dicarbonsäuren und stehen zu den Monosulfonsäuren in dem nämlichen Verhältnisse, wie die Dicarbonsäuren zu den Monocarbonsäuren:



$$\underbrace{HO\ .\ (C_2H_3)'[C_2O_2]\,O}_{\text{Methylcarbonsäure (Essigsäure)}} \qquad \underbrace{HO\ .\ (C_2H_3)'[S_2O_4]\,O}_{\text{Methylsulfonsäure}}$$

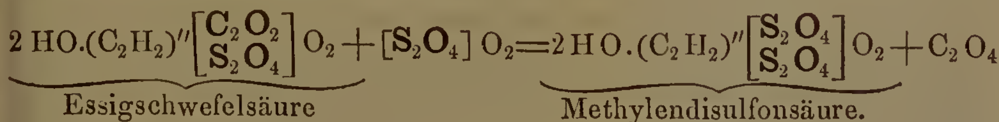
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Methylendicarbonsäure (Malonsäure)}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2}_{\text{Methylendisulfonsäure.}}$$

Sie lassen sich fast sämmtlich aus den Monosulfonsäuren durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure leicht gewinnen. Diese vereinigen sich direct in der Weise mit einander, dass ein Atom zweibasischer wasserfreier Schwefelsäure eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome an eins der Wasserstoffatome der in den Monosulfonsäuren enthaltenen Alkoholradicale zur Bildung des zweiten basischen Wasseratoms abgiebt, wodurch dann zugleich das Alkoholradical in ein zweiatomiges Radical übergeführt wird, wie folgende Gleichung ausdrückt:



$$\underbrace{HO\ .\ (C_2H_3)'[S_2O_4]\,O}_{\text{Methylsulfonsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO\ .\ (C_2H_2)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2}_{\text{Methylendisulfonsäure.}}$$

Wie aus den Monosulfonsäuren kann man auch aus den Nitrilen und Säureamiden durch geeignete Behandlung mit rauchender Schwefelsäure Disulfonsäuren darstellen (Buckton und Hofmann). Auch die Carbosulfonsäuren lassen sich durch gleiche Behandlung unter Ausgabe von Kohlensäure häufig in Disulfonsäuren überführen, so die Essigschwefelsäure in Methylendisulfonsäure:



$$\underbrace{2\,HO.(C_2H_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO.(C_2H_2)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2}_{\text{Methylendisulfonsäure.}} + C_2O_4$$

Die Zahl der bis jetzt gekannten Disulfonsäuren ist eine verhältnissmässig geringe und weit kleiner, als die der analog zusammengesetzten Carbosulfonsäuren.

Methylendisulfonsäure.

Syn.: Disulfomctholsäure, Methionsäure.

Zusammensetzung: $2HO.C_2H_2S_4O_{10} = 2HO.(C_2H_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$.

Unter dem Namen Methionsäure ist Bd. I. S. 135 eine Säure beschrieben, deren bei 100° C. getrocknetes Barytsalz die durch die Formel $2BaO.C_2H_6O_2S_4O_{12}$ ausgedrückte Zusammensetzung hat. Buckton und Hofmann [1]) und anderseits Strecker [2]) haben später gefunden, dass jenes Barytsalz bei 140° C. 4 Atome Wasser verliert, und dass die völlig entwässerte Verbindung nach der Formel: $2BaO.(C_2H_2)S_4O_{10}$ zusammengesetzt ist. Sie erkannten zugleich die Identität der darin vorhandenen Säure mit der von Buckton und Hofmann aus einem anderen Material dargestellten Disulfometholsäure, welche hier unter dem Namen Methylendisulfonsäure beschrieben werden soll.

Die Methylendisulfonsäure, aus der Lösung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, verträgt Eindampfen der sauren Lösung bis zur Syrupdicke und selbst bis zum Erscheinen weisser Dämpfe, ohne sich zu verändern. Beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält man sie als krystallinische Masse strahlenförmig vereinigter Nadeln, welche beim Stehen an der Luft rasch zerfliesst. Sie besitzt einen rein sauren Geschmack, welcher an den der Weinsäure erinnert. Sie widersteht der Einwirkung siedender Salpetersäure sowie des Chlors. Beide Agentien erzeugen daraus keine Schwefelsäure.

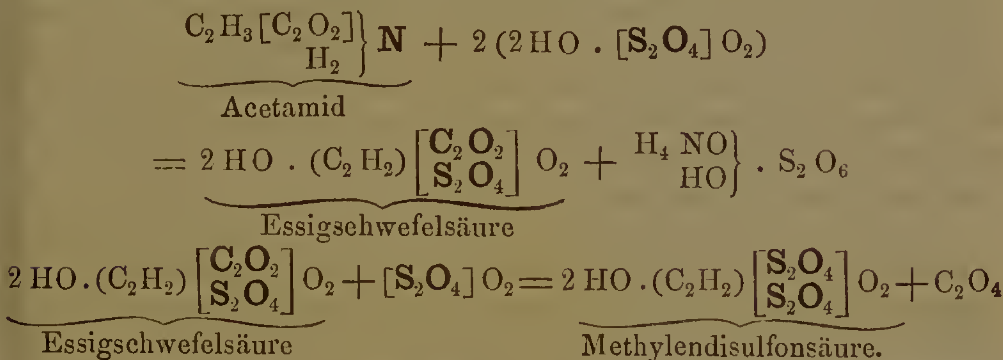
Die beste Darstellungsmethode für die Methylendisulfonsäure besteht nach Buckton und Hofmann darin, dass man Acetamid, für welches sie zugleich eine ergiebige Bereitungsweise angegeben haben, mit dem $1^1/_2$fachen Volumen rauchender Schwefelsäure so stark wie möglich erhitzt, bis schliesslich schweflige Säure unter den Destillationsproducten auftritt. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, die Säure mit fein zertheiltem kohlensaurem Kalk (Marmor) abgestumpft, und die Flüssigkeit schliesslich zur Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks mit kohlensaurem Baryt so lange gekocht, bis Chlorbaryum darin keinen permanenten Niederschlag erzeugt. Das Filtrat enthält dann methylendisulfonsaures und essigschwefelsaures Ammoniak nebst einer kleinen Menge von Baryt- und Kalksalzen, welche durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak zu zersetzen sind.

Um hieraus die Methylendisulfonsäure rein zu gewinnen, vermischt man die mässig concentrirte Lösung der Ammoniaksalze mit Chlorbaryum, wäscht den nach einigen Minuten entstehenden Krystallbrei des schwer löslichen methylendisulfonsauren Baryts mit kaltem Wasser ab und fällt die Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten Barytsalzes möglichst

[1]) Annalen der Chemie Bd. 100, S. 133 u. 169. — [2]) Daselbst Bd. 100, S. 199.

genau mit Schwefelsäure aus. Der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure wird durch Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd und das gelöste Blei hernach mit Schwefelwasserstoff weggenommen. Aus dem sauren Filtrat scheidet sich die Methylendisulfonsäure nach dem Abdampfen zuletzt im Vacuum mit den angegebenen Eigenschaften ab.

Bei obigem Zersetzungsprocess entsteht die Methylendisulfonsäure nicht primär aus dem Acetamid, sondern es geht ihr die Bildung von Essigschwefelsäure voraus, welche dann durch stärkeres Erhitzen mit Schwefelsäure sich unter Kohlensäureentwickelung in Methylendisulfonsäure verwandelt, wie folgende Gleichungen ausdrücken:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3[C_2O_2] \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Acetamid}} + 2\,(2\,HO\,.\,[S_2O_4]\,O_2)$$

$$= \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}} + \left.\begin{matrix} H_4\,NO \\ HO \end{matrix}\right\} .\, S_2O_6$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2}_{\text{Methylendisulfonsäure.}} + C_2O_4$$

Dieselbe Zersetzung wie das Acetamid erfährt das Acetonitril [1]) durch rauchende Schwefelsäure. Schon beim Vermischen derselben zu gleichen Volumen tritt heftige Erhitzung ein, wodurch sich viel Acetonitril unzersetzt verflüchtigt. Man nimmt daher die Mischung am besten in einer mit kaltem Wasser abgekühlten Retorte vor. Beim nachherigen Erhitzen bläht sich das Gemenge unter reichlicher Kohlensäureentwickelung auf, und gleichzeitig destillirt concentrirte Essigsäure über. Man fährt so lange fort zu erhitzen, bis das Aufbrausen vollständig aufgehört hat, löst dann die nach dem Erkalten zähe braune Masse in Wasser auf, und neutralisirt bei Siedhitze mit kohlensaurem Baryt. Beim Erkalten der heiss filtrirten neutralen Lösung krystallisirt methylendisulfonsaurer Baryt in grossen Tafeln aus.

Die Entstehungsweise der Methylendisulfonsäure aus Acetonitril und Schwefelsäure ist mit obigen Gleichungen leicht zu interpretiren, sobald man sich vergegenwärtigt, dass das Acetonitril sich von dem Acetamid durch den Mindergehalt der Elemente von 2 At. Wasser unterscheidet.

---

[1]) Man gewinnt das Acetonitril nach Buckton und Hofmann am besten aus dem Acetamid durch Vermischen mit dem gleichen Volumen wasserfreier Phosphorsäure. Es erfolgt sofort eine heftige Reaction, wobei Acetonitril nebst Blausäure und Essigsäure überdestilliren. Nach dem Schütteln mit Kalilauge sammelt sich das Nitril auf der Oberfläche als klare Schicht ab. Sie wird abgehoben und nochmals über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt. Dieses reine Acetonitril (Methylcyanür) hat einen nicht unangenehmen, stechenden, aromatischen Geruch, der an das Cyan erinnert. Es siedet bei 78° C., brennt mit leuchtender, schön pfirsichblüthroth gesäumter Flamme.

Die Bd. I. S. 133 angegebene Darstellung der Methylendisulfonsäure aus Aether und wasserfreier Schwefelsäure, wo sie als Nebenproduct der Isäthionsäure gewonnen wird, liefert eine verhältnissmässig sehr geringe Ausbeute. Am meisten erhält man nach diesem Verfahren durch Umstürzen eines mit wasserfreier Schwefelsäure gefüllten Kolbens in einen etwas Aether enthaltenden Cylinder (Strecker).

Methylendisulfonsaure Salze. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich, in Alkohol dagegen unlöslich. Man erhält sie leicht aus der freien Säure durch Neutralisiren mit den betreffenden kohlensauren Salzen oder auch durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalze. Es ist bis jetzt nicht gelungen, saure Salze der Methylendisulfonsäure, noch auch die Aether derselben darzustellen. Beim Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat erzeugen sie schwefligsaures Kali (Strecker) (Die Bd. I. S. 136 gemachte, gegentheilige Angabe ist hiernach zu berichtigen). — Die nachstehend aufgeführten Salze sind von Buckton und Hofmann[1]) und von Strecker[2]) beschrieben.

Methylendisulfonsaures Kali schiesst aus der concentrirten wässrigen Lösung in glänzenden Nadeln an ohne Krystallwasser, oder setzt sich in Körnern ab, je nachdem die Abscheidung langsam oder rasch geschieht. Es ist leicht löslich in Wasser und erfordert dazu 14 Thle. desselben bei 22° C.

Methylendisulfonsaures Ammoniak: $2\,H_4NO\,.\,C_2H_2S_4O_{10}$. Wird die wässrige Lösung des aus dem rohen Säuregemisch, wie S. 818 angegeben, dargestellten Ammoniaksalzes, welche neben methylendisulfonsaurem Ammoniak noch essigschwefelsaures Ammoniak enthält, eingedampft, so setzt sich bei mässiger Concentration das erstere Salz in grossen regelmässigen, oft zolllangen rhombischen Krystallen ab. Sie sind wasserfrei, verknistern beim Erhitzen und vertragen eine Temperatur von 190° C., ohne verändert zu werden. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich.

Methylendisulfonsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_2H_2S_2O_{10} + 4\,HO$. Dieses Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und lässt sich daher leicht durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum (vergl. S. 818) erhalten. Die Flüssigkeit erfüllt sich dann schon nach wenigen Minuten mit Krystallen oder gesteht zu einem Krystallbrei. Durch einmaliges Umkrystallisiren der durch Filtration von der Mutterlauge getrennten und mit etwas kaltem Wasser gewaschenen Krystallmasse aus siedendem Wasser erhält man das Salz völlig rein.

Es krystallisirt aus warmer Lösung beim langsamen Erkalten in rhombischen, sehr dünnen, irisirenden Tafeln. Nach dem Trocknen ist es perlmutterglänzend. Das bei 100° C. getrocknete Salz enthält noch 4 At. Krystallwasser, welche es auch noch nicht bei 130° C., wohl aber

[1]) A. a. O. — [2]) A. a. O.

bei 140° C. verliert. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, unter Ausgabe von Schwefel.

Methylendisulfonsaurer Kalk krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; ist in Wasser leicht löslich.

Das Zinksalz, durch Auflösen von Zink in der freien Säure erhalten, krystallisirt sehr schwer. In der beim Eindampfen hinterbleibenden syrupartigen Masse bewirkt auch Alkohol keine Fällung.

Methylendisulfonsaures Bleioxyd: $2PbO . C_2H_2S_4O_{10} + 4HO$, krystallisirt beim langsamen Erkalten der concentrirten Lösung leicht in grossen, wasserhellen rhombischen Prismen, wahrscheinlich dem Barytsalz isomorph (Strecker). Die Krystalle sind luftbeständig, werden bei 100° C. weiss und undurchsichtig, indem sie ihr Krystallwasser ausgeben. — Ein basisches Bleisalz erhält man nach Strecker durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxydhydrat. Es ist in kaltem Wasser viel weniger löslich, als das neutrale Salz, setzt sich aus der heissen Lösung beim Erkalten in farblosen Krystallen ab. Es reagirt alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Methylendisulfonsaures Kupferoxyd: $2CuO . C_2H_2S_4O_{10} + 10HO$, aus dem Barytsalz durch doppelte Zersetzung erhalten, krystallisirt in blauen rhombischen Säulen, die an der Luft verwittern und weisslich werden. Es ist in gewöhnlichem Weingeist löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Methylendisulfonsaures Silberoxyd: $2AgO . C_2H_2S_4O_{10}$, krystallisirt in Gruppen dünner Nadeln oder breiter Tafeln von beträchtlicher Grösse. Es verträgt 150° C. ohne Zersetzung; ist unlöslich in absolutem Alkohol, lässt sich aber aus Weingeist umkrystallisiren.

Aethylendisulfonsäure.

Disulfätholsäure. — Von Buckton und Hofmann[1]) dargestellt. Zusammensetzung: $2HO . C_4H_4S_4O_{10} = 2HO . (C_4H_4)\left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_2$. — Die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet nach dem Eindampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, welche zuletzt zu einer Krystallmasse erstarrt. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Ausgabe weisser Dämpfe.

Die Darstellung der Aethylendisulfonsäure geschieht durch Erhitzen von geschmolzenem Propionamid mit rauchender Schwefelsäure gerade so wie S. 818 bei der Methylendisulfonsäure angegeben ist. Man mischt beide ungefähr zu gleichen Volumen, wobei heftige Wärmeentwickelung eintritt, und erhitzt dann gleichmässig, bis sich keine Kohlensäure mehr entbindet und keine Propionsäure mehr abdestillirt. Der nach dem Er-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 100, S. 148 ff.

kalten feste Retortenrückstand, ein Gemisch von Schwefelsäure, Aethylendisulfonsäure und Propionschwefelsäure wird genau so behandelt, wie das bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetamid gewonnene Product.

Für die Ausbeute an Aethylendisulfonsäure ist das Verhältniss, in welchem man das Acetamid und die rauchende Schwefelsäure mischt, nicht unwesentlich. Durch Anwendung von zu viel Schwefelsäure wird die Mischung öfters vollständig verkohlt, bei zu geringer Menge bildet sich mehr Propionschwefelsäure und Propionsäure. Da die käufliche rauchende Schwefelsäure bald mehr bald weniger Anhydrid enthält, so ist es geboten, durch ein paar vorläufige Versuche, die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen, welche zur Umwandlung des Proprionamids in Aethylendisulfonsäure erforderlich ist. Wenn man dann die Hitze so regulirt, dass sich Kohlensäure andauernd entwickelt, so ist die Ausbeute an Aethylendisulfonsäure am reichlichsten.

Wie das Propionamid verwandelt sich auch das Propionitril (Cyanäthyl) durch Behandlung mit $^2/_3$ seines Volumens rauchender Schwefelsäure in Aethylendisulfonsäure. Die Reaction ist schon beim Vermischen sehr lebhaft, und muss daher die Mischung in der Retorte allmälig geschehen.

Die Salze der Aethylendisulfonsäure sind denen der Methylendisulfonsäure ähnlich, wie diese in Wasser löslich und krystallisirbar.

Aethylendisulfonsaures Ammoniak. Man erhält es leicht aus dem durch Behandlung des Propionamids mit rauchender Schwefelsäure resultirenden Product durch Auflösen in Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem Ammoniak. Beim Abdampfen krystallisirt das äthylendisulfonsaure Ammoniak aus und ist durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol leicht zu reinigen. Das unkrystallisirbare propionschwefelsaure Ammoniak bleibt in Lösung.

Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in wasserhellen regelmässigen Würfeln oder vierseitigen Prismen, ist in Alkohol und in Aether unlöslich. Es ist in Wasser leichter löslich, als das methylendisulfonsaure Ammoniak, und hinterlässt beim Erhitzen einen kohligen Rückstand.

Aethylendisulfonsaurer Baryt: $2BaO . C_4H_4S_4O_{10}$ (bei 175° C.). Es wird am besten aus dem Ammoniaksalz durch Kochen mit überschüssigem Aetzbaryt, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure erhalten; es krystallisirt in sehr regelmässigen sechsseitigen Tafeln, welche sich gewöhnlich sternförmig um einen Mittelpunkt gruppiren. Es ist in Wasser sehr löslich, und unterscheidet sich hierdurch von dem methylendisulfonsaurem Salz. In concentrirter Salpetersäure ist es unlöslich, aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt es unverändert. Es lässt sich auf 180° C. erhitzen, ohne zersetzt zu werden. Beim stärkeren Erhitzen in geschlossenen Gefässen entwickelt es empyreumatische Dämpfe.

Aethylendisulfonsaures Bleioxyd ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt beim Verdunsten im Exsiceator über Schwefelsäure in dünnen Prismen und vierseitigen Blättchen. Beim raschen Abdampfen wird die Salzlösung zu einer zähen gummiartigen Masse.

Aethylendisulfonsaures Silberoxyd ist krystallisirbar, verträgt im trocknen Zustande eine ziemlich hohe Temperatur. Die Lösung schwärzt sich beim Sieden.

Oxyäthylendisulfonsäure.

Die Bd. I. S. 130 unter dem Namen Aethionsäure beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich nichts Anderes als Oxyäthylendisulfonsäure (Buckton und Hofmann[1]), und ihre Zusammensetzung demnach durch die rationelle Formel $2HO . (C_4H_4O_2)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$ auszudrücken. Man würde anzunehmen haben, dass in den früher beschriebenen Salzen der Aethionsäure, welche ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff mehr enthalten, diese Elemente in Form von Krystallwasser vorhanden sind.

Propylendisulfonsäure.

Eine der Aethylendisulfonsäure correspondirende Propylendisulfonsäure: $2HO . (C_6H_6)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, haben Buckton und Hofmann an Baryt gebunden, jedoch in nicht völlig reinem Zustande, zugleich mit der Butterschwefelsäure durch Erhitzen von 3 Thln. Butyramid mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure gewonnen. Die Ammoniak- und Barytsalze beider Säuren sind leicht löslich in Wasser und wenig krystallisirbar. Die Trennung ist daher sehr schwierig, sie gelingt noch am besten durch partielle Fällung mit Alkohol.

Der so einigermaassen rein erhaltene propylendisulfonsaure Baryt bildet beim langsamen Abdampfen kleine Krystalle, welche unter dem Mikroskop als dünne perlglänzende Blättchen erscheinen.

Phenylendisulfonsäure.

Disulfobenzolsäure. — Von Buckton und Hofmann[2]) dargestellt.

Zusammensetzung: $2HO.C_{12}H_4S_4O_{10} = 2HO.(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$.

Man erhält sie am besten aus der Phenylschwefelsäure. Dieselbe wird auf dem Sandbade zunächst bis zur Entwickelung weisser Dämpfe

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 100, S. 159. — [2]) Daselbst S. 157.

und dann noch so lange erhitzt, bis eintretende Bräunung beginnende Zersetzung anzeigt. Man mischt sie hierauf in einer Retorte mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure und erhält die Mischung zwei Stunden lang bei der Siedetemperatur, worauf man sie bis fast zu dem ursprünglichen Volumen der Phenylschwefelsäure eindampft. Die Säure besitzt in diesem Stadium eine sehr dunkle Farbe, welche sich nicht durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Thierkohle, aber leicht und vollständig durch Behandlung ihres löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff entfernen lässt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten sauren Lösung erhält man durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt reinen

phenylendisulfonsauren Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{12}H_4S_4O_{10}$. Dieses Salz hinterbleibt beim Abdampfen als scheinbar amorphe Masse, die sich unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erweist. Es ist ausserordentlich beständig und verträgt 200° C., ohne verändert zu werden. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es unter Ausgabe von schwefliger Säure.

Die Phenylendisulfonsäure lässt sich auch aus Benzonitril oder Benzoëschwefelsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure erhalten, aber schwierig von der Benzoëschwefelsäure trennen.

Dithiobenzolsäure.

Unter diesem Namen hat *Hilkenkamp*[1]) als Product der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Dinitrobenzol eine Säure von der Zusammensetzung $2\,HO\,.\,C_{12}H_6N_2S_4O_{10}$ beschrieben, welche als Abkömmling der Phenylendisulfonsäure, nämlich als *Diamidophenylendisulfonsäure*: $2\,HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, oder auch als *Phenylendiamiddisulfonsäure*: $2\,HO\,.\,\left\{\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, betrachtet werden kann, d. h. als Disulfonsäure, worin zwei der vier extraradicalen Sauerstoffatome durch zweifach amidirtes Phenylen oder durch Phenylendiamid substituirt sind. Da sich zur Zeit nicht entscheiden lässt, welche dieser beiden Vorstellungsweisen für jene Säure gültig ist, so mag hier der jedenfalls sehr wenig bezeichnende Name „Dithiobenzolsäure“ beibehalten werden.

Hilkenkamp hat zur Darstellung der Dithiobenzolsäure nicht reines Dinitrobenzol, sondern dinitrobenzolhaltiges Nitrobenzol angewandt, und davon 80 Gramm mit 340 Gramm trocknen schwefligsauren Ammoniak und einem Litre absoluten Alkohol nebst etwas festem kohlensaurem Am-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 95, S. 93.

moniak in einem mit Kühlapparat verbundenen Kolben im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das Destillat, worin sich auch das verflüchtigte kohlensaure Ammoniak befindet, wird von Zeit zu Zeit zurückgegossen und dadurch frühzeitig dem Sauerwerden der Flüssigkeit vorgebeugt. Das wegen weitergehender Zersetzung zu verhütende Sauerwerden der Lösung erkennt man leicht an dem damit zugleich eintretenden stürmischen stossweisen Aufwallen der bis dahin ruhig siedenden Flüssigkeit.

Nach acht- bis zehnstündigem Sieden ist die Umwandlung beendet, was man leicht auch daran erkennt, dass eine Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Aus der erkalteten Lösung hat sich nach 24- bis 48stündigem Stehen alles schwefligsaure Ammoniak ausgeschieden. Dasselbe wird durch Filtration getrennt, und das Filtrat langsam zur öligen Consistenz eingedampft, wobei dasselbe durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak stets alkalisch zu halten ist. Aus der braunrothen öligen Flüssigkeit scheiden sich nach 48 Stunden zweierlei Krystalle aus, feine weiche Blättchen, welche bei weitem den grössten Theil davon ausmachen, und feine harte Nadeln in geringerer Menge. Die ersteren, wahrscheinlich aus amidophenylschwefelsaurem Ammoniak oder dem isomeren phenylamidschwefelsauren Salz bestehend, verschwinden fast ganz, wenn man die Krystallmasse zur Entfernung der Mutterlauge aufs Filter bringt, und nach dem Pressen zwischen Papier bleiben nur die nadelförmigen Krystalle zurück. Sie sind gelblich gefärbt, aber durch Waschen mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether leicht zu reinigen. Das so gewonnene, vollkommen weisse, krystallinische Pulver ist

dithiobenzolsaures Ammoniak: $2 H_4NO . C_{12}H_6N_2S_4O_{10}$ (im Vacuum getrocknet). Seine Entstehung aus dem Dinitrobenzol lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren: $C_{12}H_4(NO_4)_2 + 6(2 H_4NO . S_2O_4) = 2 H_4NO . C_{12}H_6N_2S_4O_{10} + 4(2 H_4NO . S_2O_6) + 2 H_3N$. Das dithiobenzolsaure Ammoniak ist in Wasser und wässerigem Alkohol so leicht löslich, dass es nicht gelingt, dasselbe daraus umzukrystallisiren. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter Aufblähen, ohne vorher zu schmelzen. Salzsäure und Schwefelsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen damit nimmt man neben der Entwickelung eines stechenden Gases einen eigenthühmlichen süssen Geruch wahr.

Gleich dem Ammoniaksalz sind auch die anderen Verbindungen der Dithiobenzolsäure leicht löslich und sehr schwer krystallisirt zu erhalten.

Dithiobenzolsaurer Baryt: $2 BaO . C_{12}H_6N_2S_4O_{10}$ (bei 100°C.), wird durch Eintragen des Ammoniaksalzes in kochendes Barytwasser und so lange fortgesetztes Kochen erhalten, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäuregas entfernt ist, wird das Filtrat bis zum Erscheinen krystallinischer Abscheidungen eingedampft und dann durch langsames Abdunsten noch weiter möglichst

concentrirt. Die krystallinischen Krusten sind durch Filtration und Waschen mit Alkohol von der gelben Mutterlauge zu befreien.

Das so gereinigte Barytsalz ist in wässrigem und absolutem Alkohol, sowie in Aether unlöslich, leicht löslich in Wasser. Seine weisse Farbe nimmt beim Trocknen im Vacuum einen Stich ins Röthliche an.

Disulfanisolsäure.

Zusammensetzung:



$$2\,HO \,.\, C_{14}H_6\,S_4O_{12} = 2\,HO \,.\, (C_{14}H_6\,O_2)'' \left[\begin{matrix} S_2\,O_4 \\ S_2\,O_4 \end{matrix}\right] O_2.$$

Diese Säure bildet sich nach Zervas [1]) durch Behandlung von Anisol mit rauchender Schwefelsäure oder durch Erhitzen einer dickflüssigen Mischung von Anissäure und rauchender Schwefelsäure auf 140° C. Dabei entweicht aus der zuerst gebildeten Anisschwefelsäure unter dem zersetzenden Einfluss der Schwefelsäure Kohlensäure, dessen Menge bei allmälig bis auf 200° C. gesteigerter Temperatur zunimmt. Ueber 200° C. hinaus zu erhitzen ist nicht rathsam, da schon bei gegen 205° C. schweflige Säure auftritt und dann eine tiefer eingreifende Zersetzung erfolgt.

Nach beendeter Reaction wird die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und durch kohlensaures Bleioxyd neutralisirt, darauf die klar filtrirte Lösung des Bleisalzes im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in möglichst wenig Wasser gelöst, und diese Lösung mit starkem Weingeist versetzt. Der auf diese Weise erhaltene reichliche Niederschlag von disulfanisolsaurem Bleioxyd wird durch Waschen mit Weingeist vollends gereinigt, darauf in Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt.

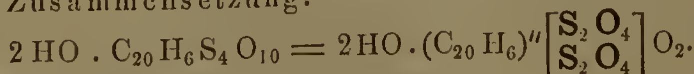
Das saure Filtrat enthält die freie Disulfanisolsäure, sie ist nicht krystallisirt zu erhalten und erleidet schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösung Zersetzung.

Disulfanisolsaurer Baryt: $2BaO \,.\, (C_{14}H_6\,O_2)S_4\,O_{10} + 2\,HO$, wird durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen der Lösung in kleinen Krystallkörnern erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren völlig farblos sind. Es hält bei 100° C. sein Krystallwasser zurück, und giebt es erst bei 175° C. aus.

Naphtylendisulfonsäure.

Syn. Naphtinunterschwefelsäure, Naphtinschwefelsäure. Thionaphtalinsäure, Disulfonaphtalinsäure.

Zusammensetzung:



$$2\,HO \,.\, C_{20}H_6S_4\,O_{10} = 2\,HO \,.\, (C_{20}\,H_6)'' \left[\begin{matrix} S_2\,O_4 \\ S_2\,O_4 \end{matrix}\right] O_2.$$

[1]) Annalen der Chemie Bd. 103, S. 342.

Diese von Berzelius[1]) entdeckte Säure bildet sich neben der Naphtylschwefelsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin nach dem S. 800 beschriebenen Verfahren. Wie daselbst weiter angegeben, wird die Unlöslichkeit ihres Barytsalzes in Alkohol benutzt, um sie vom naphtylschwefelsauren Baryt zu trennen. Dieser durch Alkohol erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure der Baryt ausgefällt. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, aus dem Filtrat das Blei wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt, wodurch zugleich völlige Entfärbung bewirkt wird, und die von Schwefelblei getrennte Säurelösung erst im Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Anstatt mit kohlensaurem Baryt, neutralisirt man das durch Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure erhaltene Säuregemisch vielleicht zweckmässiger gleich mit kohlensaurem Blei, und trennt hernach durch Vermischen der concentrirten Salzlösung mit Alkohol das darin ganz unlösliche Bleisalz der Naphtylendisulfonsäure von dem in Alkohol löslichen naphtylschwefelsaurem Bleioxyd.

Die Naphtylendisulfonsäure trocknet im Vacuum zu einer blättrig-krystallinischen, talkartig sich anfühlenden Masse ein. Sie schmeckt sauer und zugleich bitter, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, und färbt sich an der Luft, besonders nach öfterem Anziehen von Feuchtigkeit und Trocknen an der Sonne.

Ihre Salze sind erst wenig untersucht. Sie sind meist in Wasser leicht löslich, vertragen eine ziemlich hohe Temperatur, und werden bei sehr starkem Erhitzen unter Ausgabe von Naphtalin und schwefliger Säure zersetzt. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Säure nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali hinterlassen sie schwefelsaures und schwefligsaures Kali.

Naphtylendisulfonsaures Kali bleibt beim freiwilligen Verdunsten als weisse körnige Salzmasse zurück, ist in Alkohol schwer löslich.

Das Natronsalz krystallisirt schwer, ist in Alkohol löslicher als das Kalisalz. — Das Ammoniaksalz gleicht vollkommen dem Kalisalz. Die wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen und wird sauer.

Naphtylendisulfonsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{20}H_6\,S_4\,O_{10}$, setzt sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in krystallinischen Krusten ab. Getrocknet bildet es ein schneeweisses kreideähnliches Pulver. Dasselbe löst sich in Wasser selbst bei Siedhitze sehr langsam. In Alkohol ist es kaum löslich, und wird daher aus der wässrigen Lösung dadurch gefällt.

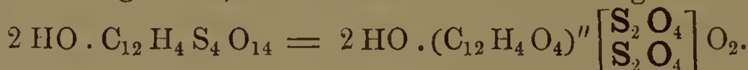
Naphtylendisulfonsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_{20}H_6\,S_4\,O_{10} + 4\,HO$, gleicht dem Barytsalz, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol ganz

[1]) Annalen der Chemie Bd. 28, S. 9.

unlöslich, und dadurch aus der wässrigen Lösung fast vollständig fällbar. Es verliert sein Krystallwasser erst bei 220° C.

Disulfohydrochinonsäure.

Mit diesem Namen hat Hesse[1]) die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinasäure unter Entwickelung von Kohlenoxydgas entstehende Säure genannt, von der Zusammensetzung:



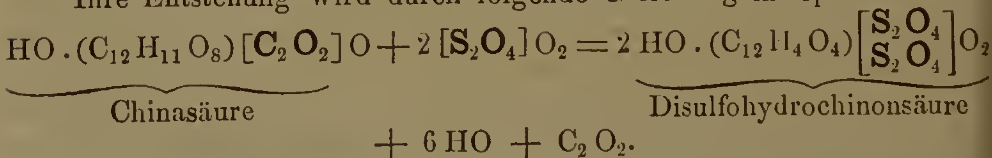
$$2\,HO\,.\,C_{12}H_4S_4O_{14} = 2\,HO\,.\,(C_{12}H_4O_4)''\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2.$$

Sie verdankt ihren Namen dem Umstande, dass sie die Elemente des Hydrochinons und der Schwefelsäure enthält. Die darin vorhandene zweiatomige Atomgruppe: $C_{12}H_4O_4$, ist wohl als Dioxyphenylen anzusprechen.

Die aus dem Bleisalz durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässrige Lösung der Disulfohydrochinonsäure hinterlässt diese Säure beim Verdunsten als sauren Syrup, welcher sich auch in Alkohol leicht löst; in Aether ist sie unlöslich.

Ihre Darstellung geschieht nach Hesse am besten auf die Weise, dass man zu geschmolzener oder fein zerriebener krystallisirter Chinasäure in einem geräumigen Gefässe so lange rauchende Schwefelsäure zufliessen lässt, bis erneuerter Zusatz derselben keine erhebliche Gasentwickelung mehr hervorruft. Gegen Ende der Operation wird das Gefäss gelinde erwärmt, der braune Syrup nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt und die Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Das beim Eindampfen der dunkelbraunen klaren Lösung in feinen Nadeln sich abscheidende Barytsalz lässt sich weder durch Umkrystallisiren, noch durch Thierkohle von dem Farbstoff befreien; es gelingt jedoch, das Salz von licht fleischrother Färbung zu bekommen, wenn man zunächst nur einen Theil davon auskrystallisiren lässt, welcher den grössten Theil der färbenden Materie aufnimmt, und dann die davon getrennte Mutterlauge vorsichtig im Wasserbade concentrirt. Aus diesem Salz lässt sich leicht die freie Säure, durch doppelte Zersetzung auch andere Salze gewinnen.

Ihre Entstehung wird durch folgende Gleichung interpretirt:



$$\underbrace{HO\,.\,(C_{12}H_{11}O_8)\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Chinasäure}} + 2\,[S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_{12}H_4O_4)\begin{bmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2}_{\text{Disulfohydrochinonsäure}}$$
$$+\ 6\,HO + C_2O_2.$$

Die in Wasser löslichen Salze der Disulfohydrochinonsäure erzeugen mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Farbe, welche an Schönheit und Intensität der blauen Farbe der Indigschwefelsäure nicht nachsteht. Essigsäure und Salpetersäure heben dieselbe langsam auf; sie verschwindet sehr leicht durch Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure, wie auch

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 110, S. 195.

durch verschiedene Salze, z. B. Salmiak, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, phosphorsaures Natron, essigsaures Blei und überschüssiges Eisenchlorid. Auch beim Verweilen an der Luft und durch Erwärmen kommt die Farbe zum Verschwinden; beim Erkalten dunkelt die Flüssigkeit und wird schmutzig gelb. Die löslichen Salze reduciren salpetersaures Silberoxyd unter Ausscheidung von Silber.

Disulfohydrochinonsaures Kali: $2 KO . (C_{12} H_4 O_4) S_4 O_{10} + 3 HO$, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, krystallisirt in farblosen Prismen, hält sein Krystallwasser noch bei 150° C. zurück.

Das Ammoniaksalz setzt sich aus concentrirter Lösung in grossen Krystallen ab.

Disulfohydrochinonsaurer Baryt: $2 BaO . (C_{12} H_4 O_4) S_4 O_{10} + 8 HO$. Seine Darstellung ist bereits vorhin angegeben. Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung in schönen monoklinometrischen Prismen, ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht löslich in den siedenden Flüssigkeiten, unlöslich in Aether. Im Exsiccator getrocknet enthält es 8 At. Wasser, von denen es 6 At. bei 100° C. und die beiden anderen über 120° C. verliert. Bei trockner Destillation giebt es Dämpfe von Schwefelsäure aus und liefert Hydrochinon, Chinon-Hydrochinon und Wasser. Eine kohlige Masse bleibt zurück.

Disulfohydrochinonsaurer Kalk: $2 CaO . (C_{12} H_4 O_4) S_4 O_{10} + 6 HO$. Wird die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium vermischt, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Kalksalz in Krystallen ab, welche denen des Barytsalzes in ihrem Habitus sehr gleichen. Es verliert im Exsiccator nichts an Gewicht, giebt sein Wasser aber bei 160° C. aus.

Basisches disulfohydrochinonsaures Blei: $2 PbO . (C_{12} H_4 O_4) S_4 O_{10} + 2 (PbO . HO)$, scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Barytsalzes mit concentrirter Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd als voluminöser Niederschlag ab, welcher sich sehr bald in seideglänzende mikroskopische Krystalle umwandelt, die, in Masse gesehen, gelblich erscheinen. Aus verdünnteren Lösungen fällt die Verbindung erst nach einiger Zeit nieder.

Es ist in Wasser und Essigsäure fast unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure, wird daraus durch Ammoniak wieder gefällt. Beim Erhitzen wird es citronengelb und verkohlt zuletzt.

Anhang.

Mit jener Disulfohydrochinonsäure stehen die Producte in nahem Zusammensetzungsverhältnisse, welche kürzlich von Hesse[1]) durch Behandlung von Chloranil mit saurem schwefligsaurem Kali und saurem

[1]) Annalen der Chemie Bd. 114, S. 313, 318 und 324.

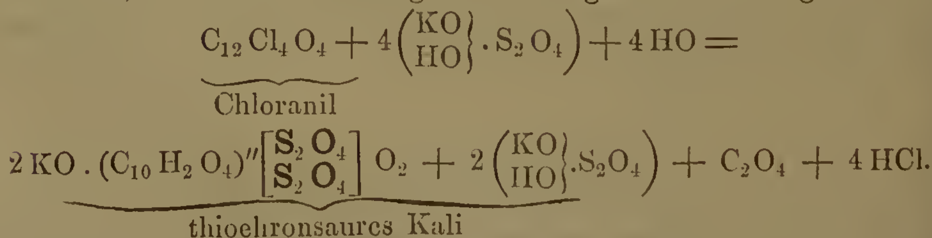
schwefligsaurem Ammoniak gewonnen sind, und welche er unter den Namen Thiochronsäure, Euthiochronsäure und Disulfodichlorsalicylsäure beschrieben hat.

Thiochronsäure. Concentrirte wässrige Lösung von saurem schwefligsaurem Kali löst in der Wärme beträchtliche Quantitäten von Chloranil: $C_{12}Cl_4O_4$, auf. Wendet man hierzu rohes Chloranil an, so muss die Lösung heiss filtrirt werden, wobei sich jedoch die Poren des Filters durch auskrystallisirendes thiochronsaures Kali leicht verstopfen.

Das Filtrat scheidet nach wenigen Augenblicken erst weisse, dann gelbe Krystalle in grosser Menge ab. Sobald eine Zunahme derselben nicht mehr statt hat, wird der Krystallbrei, ein Gemenge von thiochronsaurem und disulfodichlorsalicylsaurem Kali (s. d.), auf einem Filter mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, und darauf zwei bis drei Mal mit verdünntem Alkohol ausgekocht. Der gelbe Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt, das Auskrystallisirte von Neuem mit wässrigem Alkohol ausgekocht, und dies abwechselnd so oft wiederholt, bis die alkoholische Lösung sich mit Eisenchlorid nicht mehr blau färbt. — Aus den wässrigen Mutterlaugen kann durch Eindampfen im Wasserbade noch etwas mehr davon gewonnen werden.

Dieses Salz ist thiochronsaures Kali und hat im entwässerten Zustande nach Hesse die Zusammensetzung: $C_{10}H_4K_4S_8O_{28}$. Dasselbe ist jedenfalls eine Doppelverbindung, wahrscheinlich von saurem schwefligsaurem Kali oder von dem isomeren hydroschwefelsauren Kali: $KO . H[S_2O_4]O$ (vergleiche S. 747), mit einem Salze, von dem ich vermuthe, dass es nach der Formel $2KO . (C_{10}H_2O_4)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$ zusammengesetzt ist. Letzteres würde sich von dem vorhin beschriebenen disulfohydrochinonsauren Kali durch den Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff unterscheiden.

Die Zusammensetzung des thiochronsauren Kalis lässt sich durch die Formel: $2KO . (C_{10}H_2O_4)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 + 2\left(\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . S_2O_4\Big)$, ausdrücken, und seine Bildung durch folgende Gleichung erklären:



$$\underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 4\left(\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . S_2O_4\Big) + 4HO =$$

$$\underbrace{2KO . (C_{10}H_2O_4)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2 + 2\left(\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . S_2O_4\Big)}_{\text{thiochronsaures Kali}} + C_2O_4 + 4HCl.$$

Das thiochronsaure Kali krystallisirt aus kochender wässriger Lösung mit 5 At. Krystallwasser in schönen, schwefelgelben, glasglänzenden rhombischen Prismen. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser mit gelber Farbe leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Bei 120° C.

verliert es seine 5 At. Krystallwasser vollständig; bei 170° C. färbt es sich dunkler, ohne jedoch weiter an Gewicht abzunehmen. Bei stärkerem Erhitzen bläht es sich stark auf und verkohlt. — Durch Erhitzen mit Kalilauge wird es zersetzt in schwefligsaures und euthiochronsaures Kali.

In wässriger Lösung wird es durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt, ebenso auch durch wenig Kali- oder Natronlauge. Ammoniak bewirkt selbst beim Kochen keine Veränderung.

Es ist beachtenswerth, dass concentrirte Schwefelsäure aus dem Salze keine schweflige Säure frei macht, dies scheint mehr für die Annahme zu sprechen, dass es die Verbindung KO . H $[S_2O_4]$ O und nicht saures schwefligsaures Kali enthält.

Die wässrige, mit Salzsäure versetzte Lösung des thiochronsauren Kalis giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt. In den neutralen Lösungen aber bewirken beide Salze amorphe Fällungen. — Chlorcalcium, die schwefelsauren Salze von Magnesia und Kupferoxyd, sowie Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd erzeugen keine Niederschläge. Beim Kochen mit letzterem Salze scheidet sich allmälig Silber ab.

Thiochronsaurer Baryt fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum in der Kälte amorph mit blassgelber Farbe nieder. Um den Niederschlag bleibend zu machen, muss man der Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction Ammoniak hinzufügen. — Wird die Fällung in der Wärme vorgenommen, so ist der Niederschlag krystallinisch.

Dieses Salz hat nach Hesse die Zusammensetzung: $C_{10}H_4Ba_4S_8O_{28}$ + BaO . HO, (bei 100° C.). Es fängt bei 150° C. an sich zu zersetzen, ist vollständig löslich in mässig warmer Salzsäure. Wenn man weniger Säure nimmt, als zur Lösung erforderlich ist, so schmilzt der ungelöst bleibende Theil zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt.

Thiochronsaures Bleioxyd fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd als gelber, in Essigsäure löslicher Niederschlag zu Boden. Wird derselbe in Wasser vertheilt und dann Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, so gewinnt man eine farblose saure Lösung, welche nicht unerhebliche Mengen Schwefelsäure enthält. Beim Eindampfen in gelinder Wärme färbt sie sich allmälig gelb, zuletzt schwarz, und giebt dann nicht mehr die Reactionen der Säure des Kalisalzes.

Euthiochronsäure. Hesse hat mit diesem Namen die in dem Kalisalze enthaltene Säure belegt, welche aus dem thiochronsauren Kali durch Behandlung mit Kali hervorgeht. Es wurde schon vorhin erwähnt, dass das thiochronsaure Kali sich mit wässriger Kalilauge braunroth färbt.

Fügt man zu der auf 60° bis 70° C. erwärmten Lösung jenes Salzes tropfenweise Kalilauge, so nimmt sie eine blutrothe, dann orangenrothe, endlich dunkelgelbe Färbung an, und gesteht bei nicht allzu grosser Verdünnung zu einer dichten Masse gelber Krystalle. Bringt man viel Kalilauge hinzu, so ist die Abscheidung dieser Verbindung so vollständig, dass in der alkalischen Mutterlauge nur noch Spuren davon nachzuweisen sind. Dieselbe enthält dagegen viel schwefligsaures Kali.

Jene Krystallmasse besteht aus euthiochronsaurem Kali. Sie wird auf dem Filter mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach alkalisch reagirt, dann zwischen Fliespapier abgepresst und im Exsiccator getrocknet. Hesse fand dieses Salz nach der Formel $C_{10}HK_3S_4O_{16}$, zusammengesetzt. Man kann dasselbe als das Kalisalz der in der Thiochronsäure angenommenen zweibasischen Säure: $2HO \cdot (C_{10}H_2O_4)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, betrachten, welches nach Art des baryumsalicylsauren Baryts ausserdem noch 1 At. Wasserstoff des Radicals durch Kalium substituirt enthält: euthiochronsaures Kali = $2KO \cdot (C_{10}[HK]O_4)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$.

Seine Bildung aus dem thiochronsauren Kali ist hiermit leicht zu erklären. Dasselbe wird beim Erwärmen mit Kalilauge einfach in seine beiden Bestandtheile gespalten, verwandelt sich unter Aufnahme von 3 At. Kali in schwefligsaures Kali und euthiochronsaures Kali.

Das euthiochronsaure Kali: $C_{10}HK_3S_4O_{16} + HO$, bildet vierseitige mikroskopische Prismen von citronengelber Farbe. Es enthält 1 At. Wasser, welches bei 130° C. fortgeht, ist leicht löslich in kaltem und noch mehr in heissem Wasser, in Kalilauge und Alkohol unlöslich, und lässt sich durch beide aus der wässrigen Lösung fällen. — Seine Lösung reagirt neutral. Sie giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd, ochergelbe Niederschläge, mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dem gelben Salze schwefelsaures Kali ab, ohne dass schweflige Säure auftritt. Concentrirte Salpetersäure zerstört die Substanz unter Entwickelung rother Dämpfe und Freiwerden von Schwefelsäure.

In der wässrigen Lösung des Kalisalzes erzeugt Salzsäure, schon wenn wenige Tropfen davon hinzugefügt werden, eine reichliche Fällung, wodurch die Flüssigkeit fast ganz erstarrt. Eben so wirken Essigsäure und Salpetersäure. Das ausgeschiedene Salz hat, nachdem es mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet ist, nach Hesse folgende Zusammensetzung: $C_{30}H_7K_8S_{12}O_{51} = 2(C_{10}HK_3S_4O_{16}) + C_{10}H_2K_2S_4O_{16} + 3HO$. Man kann dasselbe als eine Doppelverbindung von 2 At. des obigen euthiochronsauren Kalis, welches im Radical 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Kalium substituirt enthält, mit 1 At. des im Radical 2 At. Wasserstoff (und kein Kalium) führenden Salzes betrach-

ten $= 2 \left(2 KO . (C_{10} [HK] O_4) \begin{bmatrix} S_2 O_4 \\ S_2 O_4 \end{bmatrix} O_2 \right) + 2 KO . (C_{10} H_2 O_4) \begin{bmatrix} S_2 O_4 \\ S_2 O_4 \end{bmatrix} O_2$ $+ 3 HO$. — Es bildet kleine vierseitige Prismen von orangerother Farbe, ist leicht in kochendem Wasser löslich, und krystallisirt daraus in schönen Prismen. Durch Kalilauge wird es wieder in citronengelbes euthiochronsaures Kali verwandelt.

Wird euthiochronsaures Kali mit concentrirter Salzsäure abgedampft, so scheiden sich schöne zinnoberrothe, 3 bis 4 Linien lange Nadeln ab, von nahezu demselben Kaliumgehalt (27,6 Proc.), wie jene durch wenig Salzsäure in der Kälte gefällte Verbindung (mit 28,3 Proc. Kalium). Diese zinnoberrothe Substanz ist nicht weiter untersucht. Sie ist vielleicht ein Chlorkalium enthaltendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $2 KO . (C_{10} H_2 O_4) \begin{bmatrix} S_2 O_4 \\ S_2 O_4 \end{bmatrix} O_2 + KCl + 2 HO$. Dieses enthält genau die gefundene Menge Kalium.

E u t h i o c h r o n s a u r e r B a r y t: $C_{10} H Ba_3 S_4 O_{16} + 2 HO = 2 BaO . (C_{10} [HBa] O_4) \begin{bmatrix} S_2 O_4 \\ S_2 O_4 \end{bmatrix} O_2 + 3 HO$. Dieses Salz fällt beim Vermischen der kalten wässrigen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum mit ochergelber Farbe nieder; bei Siedhitze gefällt, ist der Niederschlag krystallinisch und besteht aus mikroskopischen Prismen. Es wird mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat in Silberlösung keine Trübung mehr bewirkt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure. — Das im Exsiccator getrocknete Salz verliert bei 100° C. 1 At. Wasser, die beiden übrigen Wasseratome nicht ohne Zersetzung.

E u t h i o c h r o n s a u r e s S i l b e r o x y d: $C_{10} H Ag_3 S_4 O_{16}$, ist amorph, ochergelb, in Wasser unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. Durch Zersetzung desselben mit Salzsäure und Abdampfen der sauren Lösung gewinnt man die

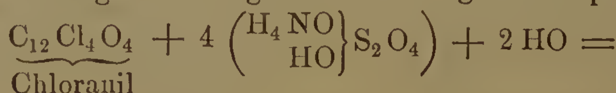
E u t h i o c h r o n s ä u r e: $C_{10} H_4 S_4 O_{16} + 6 HO = 2 HO . (C_{10} H_2 O_4) \begin{bmatrix} S_2 O_4 \\ S_2 O_4 \end{bmatrix} O_2$ $+ 6 HO$. Sie krystallisirt in gelben Prismen und Blättchen, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether kaum löslich. Ihre concentrirte wässrige oder alkoholische Lösung hat eine dunkel braungelbe Farbe. Die Krystalle verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure ihren Glanz und werden opak. Sie verkohlen bei mässigem Erhitzen und geben ein gelbes Sublimat. — Kali- und Natronlauge erzeugen in der wässrigen Lösung einen Niederschlag.

Disulfodichlorsalicylsäure. Saures schwefligsaures Ammoniak löst ebenfalls Chloranil auf, bewirkt aber keine so weit gehende Zersetzung, wie saures schwefligsaures Kali. Das Product enthält wenigstens noch die 12 At. Kohlenstoff des Chloranils. H e s s e hat darüber folgende Beobachtungen gemacht.

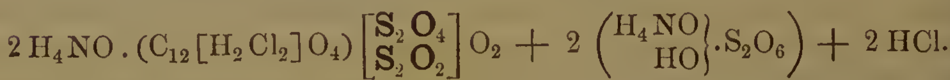
Löst man Chloranil in heisser concentrirter Lösung von saurem schwef-

ligsaurem Ammoniak auf, so scheiden sich gleich beim Erkalten der Flüssigkeit farblose Krystalle in reichlicher Menge ab, und nach ein bis zwei Tagen ist die Krystallisation beendigt. Die Krystalle werden auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und zunächst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung ist das Ammoniaksalz einer zweibasischen Säure, welche Hesse Disulfodichlorsalicylsäure genannt hat. Das Salz hat nach ihm folgende Zusammensetzung: $C_{12}H_2Cl_2(H_4N)_2S_4O_{14} + 4\,HO$. — Ich vermuthe, dass diese Disulfodichlorsalicylsäure das gemischte Doppelradical $\left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_2 \end{matrix}\right]$ enthält, einerseits mit 2 Atomen Sauerstoff und andererseits mit dem zweiatomigen Radical $C_{12}(H_2Cl_2)O_4$ verbunden. Die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes wäre hiernach durch die Formel $2\,H_4NO\,.\,(C_{12}\,[H_2Cl_2]\,O_4)\left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_2 \end{matrix}\right]O_2 + 4\,HO$ auszudrücken, und seine Entstehung durch folgende Gleichung zu interpretiren:



$$\underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 4\left(\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\}S_2O_4\Big) + 2\,HO =$$



$$\underbrace{2\,H_4NO\,.\,(C_{12}[H_2Cl_2]O_4)\left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_2 \end{matrix}\right]O_2}_{\text{Disulfodichlorsalicylsaures Ammoniak}} + 2\left(\begin{matrix} H_4NO \\ HO \end{matrix}\right\}.S_2O_6\Big) + 2\,HCl.$$

Die Disulfodichlorsalicylsäure ist der Disulfohydrochinonsäure: $2\,HO.(C_{12}H_4O_4)\left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right]O_2$, ähnlich zusammengesetzt, nur enthält sie statt 4 At. Wasserstoff im Radical 2 At. Wasserstoff und 2 At. Chlor, und ausserdem statt des Doppelradicals $\left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right]$ das gemischte Doppelradical: $\left[\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_2 \end{matrix}\right]$. Sie verhält sich auch in manchen anderen Punkten der Disulfohydrochinonsäure ähnlich.

Das disulfodichlorsalicylsaure Ammoniak hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in zarten farblosen, glasglänzenden Nadeln und Blättchen mit 4 Atomen Krystallwasser, welches schon beim Trocknen im Exsiccator entweicht, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser und heissem Alkohol leicht löslich. Es setzt sich aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten zum grössten Theil in zarten Lamellen wieder ab. Dieses Umkrystallisiren muss aus möglichst wenig Flüssigkeit geschehen, da sonst leicht Zersetzung eintritt. — Es ist in einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak sehr schwer löslich.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid gerade so prachtvoll indigblau gefärbt, wie die löslichen Salze der Disulfohydrochinonsäure. Salzsäure hebt die Färbung auf. — Kali und Ammoniak färben das Salz braunroth; essigsaures Bleioxyd erzeugt damit einen gelben Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd wird davon unter Abscheidung von Silber re-

ducirt. Vielleicht bildet sich hierbei durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff Dichlordisulfohydrochinonsäure.

Das Salz wird von concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung bräunt sich nach einiger Zeit, ohne jedoch schweflige Säure auszugeben. Erst beim Erhitzen tritt schweflige Säure auf unter gleichzeitiger Verkohlung der Substanz. — Beim Erhitzen für sich bläht es sich wurmartig auf und hinterlässt schwer verbrennliche Kohle.

Disulfodichlorsalicylsaures Kali: $2KO . C_{12}H_2Cl_2S_4O_{12} + 4HO$, bildet sich beim Auflösen von Chloranil in heissem saurem schwefligsaurem Kali als Nebenproduct zugleich mit dem thiochronsauren Kali, besonders bei Anwendung einer verdünnten Lösung des sauren schwefligsauren Kalis. Der beim Erkalten sich abscheidende Krystallbrei ist ein Gemenge von thiochronsaurem und disulfodichlorsalicylsaurem Kali. Durch wiederholtes Auskochen mit verdünntem Alkohol, wie S. 830 angegeben ist, geht letzteres in Lösung.

Diese alkoholischen Flüssigkeiten werden durch Destillation vom Alkohol befreit, darauf im Wasserbade weiter verdunstet, und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, welchem einige Tropfen Kalilauge zuzusetzen sind, um noch beigemengtes thiochronsaures Salz zu zersetzen, weiter gereinigt.

Man gewinnt es so in glasglänzenden, weissen rhombischen Blättchen krystallisirt, deren 4 Atome Krystallwasser bei 100°C. leicht fortgehen. Es verhält sich im Uebrigen dem Ammoniaksalz sehr ähnlich.

Das Barytsalz krystallisirt nach dem Vermischen der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum in farblosen Prismen aus. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Disulfodichlorsalicylsaures Bleioxyd. Beim Vermischen der wässrigen Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd entsteht ein gelber amorpher Niederschlag, welcher sich in der darüber stehenden sauer reagirenden Flüssigkeit nach kurzer Zeit wieder auflöst. Dies lässt sich jedoch vermeiden, dadurch dass man die frei gewordene Säure mit Ammoniak möglichst neutralisirt.

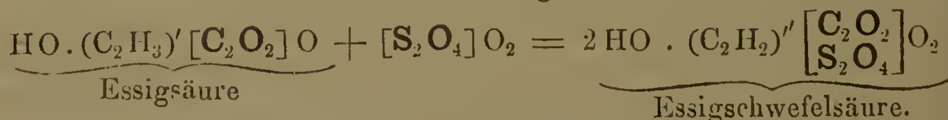
Das getrocknete Salz bildet nach dem Zerreiben ein blassgelbes Pulver. Bei 110°C. getrocknet, hat es die Zusammensetzung $2PbO . C_{12}H_2Cl_2S_4O_{12} + 4PbO + 2HO$.

Wird dieses Salz in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man eine farblose saure Flüssigkeit, welche nach Verdunstung des aufgelösten Schwefelwasserstoffs mit Eisenchlorid die charakteristische blaue Färbung der Disulfodichlorsalicylsäure erzeugt. Doch ist es nicht gelungen, diese Säure im festen Zustande zu gewinnen. Durch Eindampfen, selbst in gelinder Wärme, färbt sich die Lösung braun, und Schwefelsäure wird frei, welche auf die noch unveränderte Säure weiter zersetzend einwirkt.

Carbosulfonsäuren.

Die Classe der Carbosulfonsäuren umfasst alle diejenigen Verbindungen, welche das Radical der Kohlensäure und zugleich das der Schwefelsäure als gemischte Doppelradicale enthalten. Fast alle Verbindungen dieser Art, welche man bis jetzt kennen gelernt hat, sind zweibasische Säuren, und nach Art der Essigschwefelsäure: $2\,HO\,.\,C_2H_2)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_2$, zusammengesetzt. Zu den Carbosulfonsäuren zählen sodann die nach Art der Bernsteinschwefelsäure: $3\,HO.(C_4H_3)''' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_3$ zusammengesetzten dreibasischen Säuren, von welcher Gruppe wir erst dies eine Glied kennen, und die ähnlich constituirten Säuren, welche zweimal das Schwefelsäureradical und nur einmal das Kohlensäureradical enthalten, wie folgende noch darzustellende Säure: $3\,HO.(C_4H_3)''' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_3$. Von dieser letzteren Art dreibasischer Säuren ist zur Zeit noch keine einzige bekannt.

Die zweibasischen Carbosulfonsäuren besitzen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen Disulfonsäuren. Man erhält sie meist und am leichtesten aus den zugehörenden einbasischen Monocarbonsäuren durch Erhitzen mit wasserfreier Schwefelsäure, wobei sich beide unter Bildung eines zweiten basischen Wasseratoms aus den Bestandtheilen der beiden Säuren direct vereinigen:



$$\underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)'\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Essigsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Essigschwefelsäure.}}$$

In Folge weiter gehender, von Kohlensäureentwickelung begleiteter Zersetzung durch die Schwefelsäure erzeugen sich bei jener Darstellung mit den Carbosulfonsäuren zugleich noch die entsprechenden Disulfonsäuren, deren Salze meist andere Löslichkeitsverhältnisse haben, als die der Carbosulfonsäuren, und daher gewöhnlich nicht schwer von denselben zu trennen sind.

Eine andere Darstellungsmethode, wahrscheinlich von allgemeinerer Anwendbarkeit, hat unlängst Carius[1]) für die Essigschwefelsäure auf-

[1]) Annalen der Chemie Bd. 124, S. 46.

gefunden. Sie besteht darin, dass man die aus der Monochloressigsäure durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat hervorgehende Sulfoessigsäure von der Zusammensetzung $KO \cdot C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HS_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O$ (von ihm Monosulfoglycolsäure genannt) mit Salpetersäure oxydirt. — Derselbe hat es ferner wahrscheinlich zu machen gesucht, dass auch die Thiacetsäure: $HS \cdot (C_2H_3)[C_2O_2]S$, durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Essigschwefelsäure übergeht.

Essigschwefelsäure.

Syn.: Methylencarbosulfonsäure, Schwefelessigsäure Sulfoessigsäure. — Sie ist 1842 von Melsens[1]) entdeckt.

Zusammensetzung: $2HO \cdot C_4H_2S_2O_8 = 2HO \cdot (C_2H_2)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2$.

Die aus dem Bleisalze durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässrige Lösung hinterlässt beim Eindampfen, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure einen sauren Syrup, welcher hernach krystallisirt. Diese krystallisirte Säure bildet seideartige Fasern oder feine Nadeln, bei langsamer Krystallisation in niederer Temperatur grössere weisse, durchsichtige Prismen. Die Krystalle enthalten 3 At. Krystallwasser, von denen sie eins beim längeren Verweilen im Vacuum über wasserfreier Phosphorsäure abgeben, womit sie zugleich ihre Durchsichtigkeit verlieren. — Die Säure hat einen stark sauren, der Weinsäure ähnlichen, nur etwas herberen Geschmack; sie ist ausserordentlich zerfliesslich, schmilzt schon bei ungefähr 62° C. Die bei dieser Temperatur geschmolzene Substanz gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen, seideglänzenden Masse. War sie auf 100° C. erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten, so krystallisirt sie beim Erkalten nicht mehr oder nur theilweise.

Beim Erhitzen auf 160° C. färbt sie sich braun und giebt den Geruch nach verbrannter Weinsäure aus, bei 200° C. erfolgt totale Zersetzung unter Bildung eines sauren Destillats.

Ihre wässrige Lösung verträgt Siedhitze, und lässt sich sogar in hermetisch verschlossener Röhre auf 160° C. erhitzen, ohne dass die Säure eine Veränderung erfährt; höchstens ist im letzteren Fall beim Oeffnen der Röhre ein leichter Caramelgeruch bemerkbar. — Wird die Lösung über eine gewisse Concentrationsgrenze hinaus im Wasserbade weiter eingedampft, so färbt sie sich stark braun und erleidet dann eine theilweise Zersetzung.

Zur Darstellung der Essigschwefelsäure empfiehlt Melsens folgendes Verfahren. Man trägt 1 Thl. geschmolzene wasserfreie Schwe-

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 5, S. 392 und Bd. 10, S. 371. — Im uszuge in Annalen der Chemie Bd. 52, S. 275.

felsäure langsam unter Vermeidung von Erhitzung in 4 bis 5 Thle. reines Essigsäurehydrat, erwärmt das Gemisch auf 60° bis 75° C. und unterhält diese Temperatur einige Tage lang. Dasselbe bräunt sich dabei, ohne jedoch Gas zu entwickeln. Man trägt das Product in viel Wasser ein, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Da das einmal abgeschiedene Barytsalz sich hernach nur sehr langsam in Wasser löst, so kann es durch Abwaschen mit kaltem Wasser vom adhärirenden essigsauren Baryt leicht und vollständig befreit werden.

Um aus diesem Barytsalz die Essigschwefelsäure rein darzustellen, zersetzt man es am besten mit wenig überschüssiger Schwefelsäure, neutralisirt das saure Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd, und zerlegt die klare Lösung des reinen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff.

Wie bereits S. 818 angegeben, bildet sich die Essigschwefelsäure nach Buckton und Hofmann zugleich mit der Methylendisulfonsäure bei dem Erhitzen von Acetamid oder Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure. Sie befindet sich, an Ammoniak gebunden, in der Mutterlauge, woraus das viel schwerer lösliche methylendisulfonsaure Ammoniak auskrystallisirt ist. Man bringt dieselbe durch weiteres Eindampfen bis zur dicken Syrupconsistenz, und bewirkt durch Entfernung der daraus aufs Neue ausgeschiedenen Krystalle des methylendisulfonsauren Ammoniaks die möglichste Trennung von diesem Salz. Diese letzte Mutterlauge, mit Wasser mässig verdünnt und dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss vermischt, setzt nach 24stündigem Stehen essigschwefelsauren Baryt als reichlichen körnigen Niederschlag ab. Das Salz wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Es ist dann rein.

Die Menge der Essigschwefelsäure, welche sich bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetamid bildet, hängt nach Hofmann vorzugsweise von der Temperatur ab. Wenn man beide Körper sehr allmälig mischt, und die Mischung von Zeit zu Zeit abkühlt, so kann die Entwickelung von Kohlensäure, d. h. die Umwandlung der primär entstandenen Essigschwefelsäure in Methylendisulfonsäure, fast ganz vermieden werden, und das Hauptproduct ist dann Essigschwefelsäure. Steigert man jedoch die Temperatur so hoch als möglich und bis zur lebhaften Kohlensäureentwickelung, so gewinnt man vorzugsweise Methylendisulfonsäure.

Um die Essigschwefelsäure aus der Sulfoessigsäure: $HO \,.\, C_2\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HS_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ (Monosulfoglycolsäure von Carius, vergl. S. 837) darzustellen, vermischt man 1 Aeq. derselben mit 2 Aeq. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, verdünnt das Ganze mit dem gleichen Volumen Wasser, erwärmt allmälig im Wasserbade und dampft, nachdem das Aufbrausen aufgehört hat, völlig ein. Der syrupartige Rückstand, welcher ausser Essigschwefelsäure immer etwas Schwefelsäure und Oxalsäure ent-

hält, wird mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Aus dem Filtrat erhält man, vorausgesetzt, dass alle Sulfoessigsäure durch die Salpetersäure umgewandelt war, reines essigschwefelsaures Bleioxyd.

Die essigschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, dagegen in Alkohol meist unlöslich. Ihre wässrige Lösung wird daher durch Alkohol gefällt. — Es ist noch nicht gelungen, saure Salze darzustellen. Man gewinnt die neutralen Verbindungen am besten durch Neutralisation der freien Säure mit den Metalloxyden oder kohlensauren Salzen.

Essigschwefelsaures Kali: $2KO . C_4H_2S_2O_8 + 2HO$, setzt sich aus heisser concentrirter Lösung in kleinen, harten Krystallen ab.

Essigschwefelsaurer Baryt: $2BaO . C_4H_2S_2O_8 + 2HO$, scheidet sich theils während des Abdampfens, theils beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung in harten, meist zu Krusten vereinigten Krystallen aus (Melsens; Carius). Melsens erhielt es ausserdem, wahrscheinlich beim Abdampfen in gelinder Wärme, mit 3 Atomen Wasser krystallisirt.

Einmal im festen Zustande abgeschieden, löst sich das Salz, selbst in heissem Wasser sehr langsam auf, um so schwieriger, je stärker es erhitzt war. Doch gelingt die Auflösung leicht in einem mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Das bei 100° C. getrocknete Salz hält noch 1 At. Wasser zurück. Bei 250° C. ist es wasserfrei. Noch stärker erhitzt, schwärzt es sich und verglimmt wie Zunder.

Essigschwefelsaures Bleioxyd: $2PbO . C_4H_2S_2O_8 + 2HO$. Es setzt sich zuweilen in kleinen durchsichtigen, concentrisch gruppirten Nadeln, gewöhnlich aber als kleine undurchsichtige Warzen ab, mit jenen Nadeln gemengt. Es ist luftbeständig, giebt zwischen 120° und 130° C. sein Krystallwasser aus, zersetzt sich bei ungefähr 200° C. — Es ist eben so schwer löslich in Wasser, wie das Barytsalz.

Essigschwefelsaures Silberoxyd: $2AgO . C_4H_2S_2O_8 + 2HO$, krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung in kleinen durchsichtigen flachen Prismen mit schiefer Endfläche, bei langsamer Krystallisation bildet es dicke Prismen von der nämlichen Form. Es schwärzt sich am Lichte sehr langsam, giebt bei 100° C. sein Krystallwasser aus. In höherer Temperatur wird es zersetzt, und giebt dabei Essigsäure und schweflige Säure aus.

Wird das trockne Silbersalz in absolutem Alkohol suspendirt und darin durch einen Strom von trockner Salzsäure zersetzt, so enthält die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit neben etwas Essigschwefelsäure die gebildete

Aetheressigschwefelsäure: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} . (C_2H_2)''\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right]O_2$. Dieselbe hinterbleibt beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk als syrupartige Flüssigkeit. Durch Neutralisiren ihrer wässrigen Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd und Abdampfen im Vacuum

erhält man zuerst Krystalle von essigschwefelsaurem Silberoxyd. Zuletzt setzt sich aus sehr concentrirter Flüssigkeit das ätheressigschwefelsaure Silberoxyd als dichte, aus kleinen Warzen bestehende Masse ab. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier erscheint das Salz als krystallinische perlmutterglänzende Blättchen, welche sich fettig anfühlen. Es wird an der Luft feucht und zerfliesst langsam. Es schmilzt bei etwa 100° C., ist in absolutem Alkohol löslich, und krystallisirt beim Abkühlen der heissen gesättigten Lösung in blendend weissen perlmutterglänzenden Blättchen.

Propionschwefelsäure.

Syn.: Aethylencarbosulfonsäure; Schwefelpropionsäure.

Zusammensetzung: $2HO \,.\, C_6H_4O_2S_2O_8 = 2HO \,.\, (C_4H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$.

Diese Säure [1]) bildet sich zugleich mit der Aethylendisulfonsäure durch Zersetzung des Propionamids mit Schwefelsäure, wie S. 822 angegeben ist. Die unkrystallisirbare Mutterlauge, aus welcher das äthylendisulfonsaure Ammoniak auskrystallisirt ist, besteht fast ganz aus propionschwefelsaurem Ammoniak. Absoluter Alkohol schlägt dasselbe als dicken Syrup nieder. — Man gewinnt daraus den

Propionschwefelsauren Baryt: $2BaO \,.\, C_6H_4S_2O_8$, durch anhaltendes Kochen der verdünnten Lösung mit kohlensaurem Baryt bis zur vollständigen Zersetzung. Das Salz scheidet sich bei einer gewissen Concentration der eingedampften Lösung in beträchtlicher Menge in kubischen Körnern ab, die ein so heftiges Stossen verursachen, dass man das Verdampfen im Wasserbade vollenden muss. Unterbricht man das Eindampfen, ehe sich jene Körnchen absetzen, und überlässt die Flüssigkeit 24 Stunden hindurch der Ruhe, so setzt sie das Salz als schöne seideglänzende Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben sind gewöhnlich zu sphärischen Gruppen vereinigt. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist das Salz vollkommen rein.

Butterschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO \,.\, (C_6H_6)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$. — Sie bildet sich nach Buckton und Hofmann zugleich mit der Propylendisulfonsäure beim Erhitzen von 3 Thln. Butyramid mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure, Auflösen der gebildeten hornartigen Masse in Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt. Bei der Leichtlöslichkeit der Salze sowohl der Pro-

---

[1]) Buckton und Hofmann, Annalen der Chemie Bd. 100, S. 151.

pylendisulfonsäure als auch der Butterschwefelsäure ist es sehr schwer, eine Trennung derselben zu bewirken. Am besten gelingt dies dadurch, dass man der kalten, mässig concentrirten Lösung der gemengten Barytsalze eine hinreichende Menge absoluten Alkohols hinzufügt, bis eine beim Schütteln permanente Wolke entsteht. Die Flüssigkeit setzt dann im Laufe einer Stunde

butterschwefelsauren Baryt: $2BaO . C_8H_6S_2O_8$ (bei 160° C.), als körnige Substanz ab, welche fest an dem Gefässe haftet. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Salz vollkommen rein. — Weitere Verbindungen dieser Säure sind nicht dargestellt.

Benzoëschwefelsäure.

Phenylencarbosulfonsäure; Schwefelbenzoësäure; Sulfobenzoësäure. — Von Mitscherlich 1834 entdeckt.

Zusammensetzung: $2HO . C_{14}H_4S_2O_8 = 2HO . (C_{12}H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_2$.

Die Benzoëschwefelsäure [1]) entsteht durch directe Vereinigung von Benzoësäure mit wasserfreier Schwefelsäure. Man vermischt am besten 2 Thle. trockne (am besten geschmolzene und wieder gepulverte) Benzoësäure mit 1 Thl. wasserfreier Schwefelsäure. Beide vereinigen sich unter Wärmeentwickelung zu einer zähen durchsichtigen Masse. Oder man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen ganz trocknen, Benzoësäure enthaltenden Kolben, bis diese sich in eine zähe, durchscheinende, gelbliche Masse umgewandelt hat. Dieses Product wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welches daraus, mit Hinterlassung der unzersetzt gebliebenen Benzoësäure, die gebildete Benzoëschwefelsäure nebst der überschüssigen Schwefelsäure auszieht. Die wässrige saure Lösung wird darauf mit kohlensaurem Baryt gesättigt, das Filtrat eingedampft, und noch heiss mit Salzsäure vermischt. Beim Erkalten scheidet sich dann schwer löslicher saurer benzoëschwefelsaurer Baryt in Krystallen ab. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, aus der wässrigen Lösung der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt, und das Filtrat so weit eingedampft, dass die Masse zuletzt die Temperatur von 150° C. erreicht, ohne zu sieden.

Die so gewonnene Benzoëschwefelsäure erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zerfliesst allmälig an feuchter Luft, wird hernach an trockner Luft wieder fest. Sie ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, schmeckt und reagirt sauer.

Zugleich mit der S. 823 beschriebenen Phenylendisulfonsäure bildet

---

[1]) Mitscherlich, Annalen der Chemie Bd. 12, S. 314. — Fehling, daselbst Bd. 27, S. 322. — Buckton und Hofmann, daselbst Bd. 100, S. 155. — Limpricht und v. Uslar, daselbst Bd. 102 S. 239. — Otto, daselbst Bd. 122, S. 154.

sich die Benzoëschwefelsäure nach Buckton und Hofmann auch durch Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie nicht verändert; von einer Mischung von starker Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie leicht in Nitrobenzoëschwefelsäure verwandelt.

Fünffach-Chlorphosphor verwandelt sie je nach den Mengenverhältnissen in Benzoësulfonchlorid oder in einbasische Benzoëchlorschwefelsäure. Sie verträgt 150° C., ohne verändert zu werden.

Durch schmelzendes Kalihydrat wird sie zerstört. Im Rückstande findet sich schwefelsaures und schwefligsaures Kali.

Benzoëschwefelsaure Salze. Die Benzoëschwefelsäure als zweibasische Säure bildet neutrale und saure Salze, welche sämmtlich in Wasser löslich sind. Die sauren Salze sind gewöhnlich schwerer löslich als die neutralen.

Benzoëschwefelsaures Kali. Das neutrale Salz bildet schöne, zerfliessliche Krystalle. — Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_4S_2O_8 + 10\,HO$, wird durch Neutralisiren der einen Hälfte der in zwei gleiche Theile getheilten Säurelösung mit kohlensaurem Kali und Vermischen mit der andern Hälfte erhalten, und bildet nach dem Abdampfen lange, spröde, glasglänzende feine Nadeln, welche ihr Krystallwasser schon beim Liegen an der Luft verlieren. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das saure Kalisalz einer Benzoëschwefelsäure, welche mit einer aus der von Chlorhippursäure abstammenden Chlorbenzoësäure durch Behandlung mit Natriumamalgam gewonnenen Benzoësäure dargestellt war, krystallisirt nach Otto mit 3 At. Wasser, diese Krystalle sind luftbeständig.

Benzoëschwefelsaurer Baryt: $2\,BaO . C_{14}H_4S_2O_8$, bildet undeutliche Krystalle, ist in Wasser sehr leicht löslich, und verträgt eine sehr hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Saurer benzoëschwefelsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_4S_2O_8 + 3\,HO$. Die Lösung der Säure wird zur Hälfte mit Baryt neutralisirt, oder die mässig concentrirte heisse Lösung des neutralen Salzes mit Salzsäure versetzt, worauf das saure Salz beim Erkalten krystallisirt. Man erhält es beim langsamen Erkalten der mässig concentrirten Lösung in schön ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, aus concentrirterer Lösung in kleinen fettglänzenden Schüppchen. Es bedarf 20 Thle. Wasser von 20° C. zur Lösung. In heissem Wasser und Alkohol löst es sich leichter. Es ist luftbeständig und verliert sein Krystallwasser bei 100° C. Es verträgt 250° C., ohne zersetzt zu werden.

Benzoëschwefelsaures Bleioxyd: $2\,PbO . C_{14}H_4S_2O_8 + 4\,HO$, durch Kochen der wässrigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten, krystallisirt in feinen, strahlig vereinigten Nadeln. Es ist in heissem Wasser so viel löslicher als in kaltem, dass die heiss gesät-

tigte Lösung beim Erkalten fast völlig gesteht. Es verliert sein Krystallwasser bei 220° C.

Benzoëschwefelsaures Silberoxyd: $2 AgO . C_{14} H_4 S_2 O_8 + 2 HO$, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen gelblichen Prismen, welche ihr Krystallwasser leicht verlieren.

Benzoëschwefelsaures Aethyloxyd: $2 C_4 H_5 O . C_{14} H_4 S_2 O_8$, wird durch Behandeln von Benzoësulfonchlorid mit absolutem Alkohol erhalten. Die Mischung erwärmt sich stark, wobei Salzsäure und Chloräthyl entweichen, und nach dem Verdunsten im Wasserbade bleibt das benzoëschwefelsaure Aethyloxyd als braune, schwach ätherisch riechende, syrupartige Masse zurück. Es ist im Wasser in jedem Verhältnisse löslich, und zersetzt sich damit beim Erwärmen in Benzoëschwefelsäure und Alkohol. — Der Aether ist nicht unzersetzt destillirbar; in einer Retorte erhitzt, bläht er sich bedeutend auf, setzt viel Kohle ab, und giebt ein übelriechendes Destillat.

Mit gasförmigem oder wässrigem Ammoniak liefert dasselbe ätherbenzoëschwefelsaures Ammoniak.

Aetherbenzoëschwefelsäure: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_{14} H_4 S_2 O_8$. — Man erhält diese Säure aus dem Ammoniaksalz durch Ausscheidung des Ammoniaks mit Platinchlorid, und Fällen des überschüssigen Platins mit Schwefelwasserstoff. Beim nachherigen Verdunsten des Filtrats im Wasserbade hinterbleibt die Aetherbenzoëschwefelsäure als gelblich gefärbter, nicht zum Krystallisiren zu bringender Syrup. Bindet man dieselbe an Baryt, lässt das Barytsalz krystallisiren und fällt aus der Lösung des reinen Salzes den Baryt genau mit Schwefelsäure aus, so giebt das im Wasserbade eingedampfte Filtrat syrupartige Aetherbenzoëschwefelsäure, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt (Limpricht u. Uslar).

Die Salze der Aetherbenzoëschwefelsäure sind in Wasser leicht löslich. Man gewinnt sie am besten durch Neutralisiren der freien Säure mit den Basen oder kohlensauren Salzen.

Aetherbenzoëschwefelsaures Natron: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ Na O \end{matrix}\right\} . C_{14} H_4 S_2 O_8 + 2 HO$, krystallisirt in milchweissen, warzenförmig vereinigten Nadeln, ist auch in Alkohol leicht löslich. Die Krystalle verlieren leicht, schon beim Trocknen über Schwefelsäure, einen Theil ihres Krystallwassers, vollständig bei 100° C.

Aetherbenzoëschwefelsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ H_4 NO \end{matrix}\right\} . C_{14} H_4 S_2 O_8$. Man gewinnt es durch Auflösen des Benzoësulfonchlorids in alkoholischem Ammoniak, oder besser durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung von benzoëschwefelsaurem Aethyloxyd. Die Lösung krystallisirt beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen. Namentlich

bei Winterkälte gewinnt man das Salz aus wässriger Lösung leicht in grossen, 1 Zoll langen und fast eben so breiten, wasserhellen vierseitigen Tafeln mit ausgezeichnetem Blätterdurchgang parallel der kürzeren Seite der Grundfläche.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Es schmilzt bei etwa 185° C., und erstarrt beim Abkühlen unter 150° C. glasartig. Beim Erhitzen über 250° C. findet starkes Aufschäumen ohne Schwärzung Statt; über 300° C. entweichen Wasser, Benzonitril, Benzoësäure und schweflige Säure mit Hinterlassung von stark aufgeblähter Kohle.

Aetherbenzoëschwefelsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_4S_2O_8$ (bei 110° C.), krystallisirt aus sehr concentrirter wässriger Lösung nach längerer Zeit in kleinen, durchsichtigen, deutlich ausgebildeten, rhombischen Tafeln mit Krystallwasser, welches beim Stehen über Schwefelsäure fortgeht.

Aetherbenzoëschwefelsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\AgO\end{matrix}\right\} . C_{14}H_4S_2O_8$, ist durch genaues Ausfällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten; es setzt sich aus der bei gelinder Wärme concentrirten Flüssigkeit in wasserhellen, concentrisch vereinigten kleinen Nadeln ab.

Chlorbenzoëschwefelsäure.

Chlorphenylencarbosulfonsäure; Sulfochlorbenzoësäure. — Zusammensetzung: $2HO . C_{14}(H_3Cl)S_2O_8 = 2HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$. Die Chlorbenzoëschwefelsäure[1]) entsteht durch Behandlung der Monochlorbenzoësäure[2]) mit wasserfreier Schwefelsäure auf ähnliche Weise, wie oben von der Benzoëschwefelsäure angegeben ist. Man leitet zu trockner und zerriebener Chlorbenzoësäure in einem geräumigen Glaskolben, ohne abzukühlen, so lange wasserfreie Schwefelsäure, bis

[1]) Otto, Annalen der Chemie Bd. 123, S. 216 ff.

[2]) Die Chlorbenzoësäure erhält man sehr leicht und in grosser Ausbeute aus der Benzoësäure dadurch, dass man sie in einem geräumigen Kolben mit Salzsäure übergiesst, und nach und nach in kleinen Mengen chlorsaures Kali einträgt. Die Reaction geht ruhig und ohne bemerkenswerthe Wärmeentwickelung vor sich, sie muss von Zeit zu Zeit durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Erhitzt man zu stark, oder trägt man zu viel chlorsaures Kali auf einmal ein, so erfolgen leicht Explosionen. Wenn so auf 100 Thle. Benzoësäure etwa 900 Thle. Salzsäure und 260 Thle. chlorsaures Kali verbraucht sind, wird rasch zum Sieden erhitzt und erkalten lassen. Die nach dem Erkalten auf dem Boden abgelagerte Chlorbenzoësäure wird durch Umkrystallisiren gereinigt, und dann in kleinen schneeweissen Nadeln erhalten von 127° C. Schmelzpunkt (Otto, Annalen der Chemie Bd. 122, S. 157.)

sie in eine bräunliche, dickflüssige Masse umgewandelt ist. Diese Masse enthält den grössten Theil der Chlorbenzoësäure im noch unzersetzten Zustande, wie man daraus erkennt, dass etwas davon, in Wasser getropft, die Säure unverändert absetzt. Um die gewünschte chemische Verbindung hervorzubringen, setzt man jener dickflüssigen Masse etwas gewöhnliche Schwefelsäure hinzu, und erwärmt kurze Zeit, d. h. so lange gelinde, bis beim Eingiessen von ein paar Tropfen in Wasser sich nur wenig ausscheidet. (Bei zu lange fortgesetztem Erhitzen geht die Zersetzung weiter, und es entsteht unter Kohlensäurentwickelung zugleich Chlorphenylendisulfonsäure.)

Die hernach mit Wasser verdünnte Säuremischung wird 24 Stunden zur völligen Abscheidung der unzersetzt gebliebenen Chlorbenzoësäure an einen kühlen Ort gestellt, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, und die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte Salzlösung bis zur genügenden Concentration eingedampft. Nach 12 Stunden ist der grösste Theil des chlorbenzoëschwefelsauren Bleioxyds in schneeweissen, seideglänzenden, langen Nadeln auskrystallisirt. Das Salz ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein.

Wird die wässrige Lösung dieses Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und nachher das Filtrat durch Eindampfen im Wasserbade stark concentrirt, so erhält man nach dem Erkalten die Chlorbenzoëschwefelsäure als strahlig krystallinische Masse. Sie ist auch in Alkohol und Aether leicht löslich, zieht, nachdem sie bei 120° C. getrocknet ist, aus der Luft rasch Feuchtigkeit an. Sie verträgt ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden.

Von einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie ohne merkliche Gasentwickelung allmälig gelöst unter Bildung einer Nitroverbindung, die sich beim Verdünnen mit Wasser ausscheidet, und mit Kali sich zu einem in kleinen körnigen gelben Krystallen absetzenden Salze vereinigt, welches mit salpetersaurem Silberoxyd einen schweren, weissen Niederschlag giebt.

Wird bei 150° C. getrocknete und zerriebene Chlorbenzoëschwefelsäure (1 Aeq.) mit 2 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, so geht bei einer 150° bis 160° C. nicht übersteigenden Temperatur Phosphoroxychlorid über. Wird hernach der Rückstand schnell so stark als möglich erhitzt, so destillirt Dichlorbenzoësäurechlorid als gelbes, dickliches, dem Monochlorbenzoësäurechlorid ähnliches und ähnlich riechendes Oel über. Dasselbe tritt hier als secundäres Zersetzungsproduct des primär gebildeten Chlorbenzoëschwefelsäurechlorids auf: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]Cl_2 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]Cl + S_2O_4$.

Die Salze der Chlorbenzoëschwefelsäure sind im Allgemeinen weniger leicht löslich, als die der Benzoëschwefelsäure; sie ertragen ebenfalls eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Man gewinnt sie leicht durch Neutralisiren der freien Säure mit den betreffenden Basen.

Chlorbenzoëschwefelsaures Kali: $2KO . C_{14}(H_3Cl)S_2O_8 + 6HO$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in kleinen weissen Nadeln mit 6 At. Wasser, welches theilweise schon beim Liegen an der Luft, vollständig bei 120° C. fortgeht. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das saure Kalisalz: $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}(H_3Cl)S_2O_8 + 3HO$, durch Neutralisiren der wässrigen Säure zur Hälfte mit kohlensaurem Kali, Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten, krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten weissen Nadeln mit 3 At. Wasser, welche theilweise schon durch Verwittern an der Luft, vollständig aber erst bei 120° C. fortgehen. Es ist in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich, als das neutrale Salz.

Chlorbenzoëschwefelsaurer Baryt: $2BaO . C_{14}(H_3Cl)S_2O_8 + 4HO$, setzt sich aus der wässrigen Lösung in kleinen undeutlichen, rindenförmigen Krystallen ab, giebt sein Krystallwasser erst bei 120 C. aus.

Das saure Barytsalz: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}(H_3Cl)S_2O_8 + 4HO$, durch Neutralisiren der Säure zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt dargestellt, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in soliden, wohl ausgebildeten Krystallen aus. Aus der im Wasserbade zu einer gewissen Concentration gebrachten Lösung setzt es sich beim Erkalten in schönen, wawellitähnlichen Krystallen ab. Concentrirt man die Lösung über diesen Punkt hinaus, so bleibt sie oft tagelang syrupartig, und erstarrt erst nach und nach zu einer körnig krystallinischen Masse. In allen diesen Formen enthält es 4 At. Wasser, welches bei 120° C. fortgeht.

Chlorbenzoëschwefelsaurer Kalk, saurer: $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{14}(H_3Cl)S_2O_8 + 3HO$. Dieses Salz krystallisirt aus kochendem verdünntem Alkohol in schönen grossen, soliden Krystallen von der Form des Kupfervitriols. Es verliert bei 120° C. sein Krystallwasser und wird porcellanartig undurchsichtig.

Chlorbenzoëschwefelsaures Bleioxyd: $2PbO . C_{14}(H_3Cl)S_2O_8 + 6HO$. Es krystallisirt, wie schon oben angegeben, besonders aus verdünnter Lösung bei langsamer Verdunstung, in schönen langen, concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln mit 6 At. Wasser, welche es noch bei 100° C. zurückhält und erst bei 140° C. verliert. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in siedendem Wasser löst es sich reichlich. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten vollständig zu einem Haufwerk feiner in einander verwachsener Nadeln.

Das saure Bleisalz krystallisirt dem neutralen Salze ähnlich in kleinen weissen, aber weniger schönen Nadeln, es ist in Wasser viel leichter löslich, als die neutrale Verbindung.

Nitrobenzoëschwefelsäure.

Nitrophenylencarbosulfonsäure; Nitrosulfobenzoësäure. Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{14}H_3NO_4S_2O_8 = 2\,HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$. Diese Säure [1]) bildet sich, wenn man in ein kalt gehaltenes Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. concentrirter Salpetersäure trockne Benzoëschwefelsäure oder Benzoësulfaminsäure in kleinen Portionen einträgt. Die Lösung, nachdem sie einige Zeit gestanden hat, wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und eingedampft. Zuerst krystallisirt salpetersaurer Baryt aus, hernach setzt sich nitrobenzoëschwefelsaurer Baryt in gelben Krystallwarzen ab. Letzteres Salz wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt. Wird aus der wässrigen Lösung der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt, und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft, so scheidet sich nach einiger Zeit die Nitrobenzoëschwefelsäure in gut ausgebildeten Krystallen aus. — Dieselbe wird durch wässriges Schwefelammonium in Amidobenzoëschwefelsäure umgewandelt.

Der nitrobenzoëschwefelsaure Baryt: $2\,BaO\,.\,(H_3,NO_4)S_2O_8 + 3\,HO$ oder $6\,HO$, bildet leicht lösliche, warzenförmige Krystalldrusen. Es ist in der Regel etwas gefärbt, verliert sein Krystallwasser bei 100° C.

Das saure Barytsalz: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_{14}(H_3,NO_4)S_2O_8 + 4\,HO$, krystallisirt in kleinen, wasserhellen, concentrisch vereinigten Prismen, giebt sein Krystallwasser bei 100° C. aus.

Nitrobenzoëschwefelsaures Silberoxyd krystallisirt in kleinen Warzen, ist leicht löslich in Wasser, wird daraus durch Alkohol fast vollständig gefällt.

Amidobenzoëschwefelsäure.

Amidophenylencarbosulfonsäure; Amidosulfobenzoësäure.

Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{14}(H_3,H_2N)S_2O_8 = 2\,HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$. Man erhält sie nach Limpricht und v. Uslar [2]) leicht durch anhaltendes Digeriren der Nitrosäure mit wässrigem Schwefelammonium. Die Lösung wird hernach in gelinder Wärme verdampft, dann mit Salzsäure übersättigt und filtrirt. Beim Stehen setzt

[1]) Limpricht und v. Uslar, Annalen der Chemie Bd. 106, S. 27.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 106, S. 29.

sich die Amidosäure krystallinisch ab; sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Zusatz von Thierkohle gereinigt.

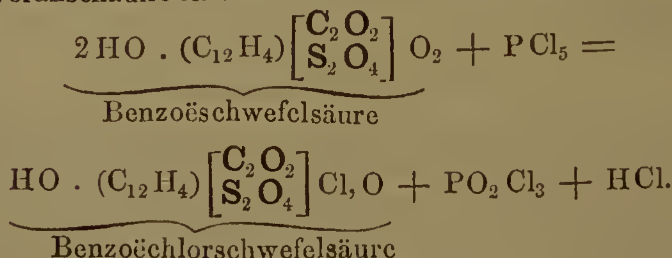
Diese Amidobenzoëschwefelsäure krystallisirt in concentrisch vereinigten, weissen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol, kaum löslich in Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen im Glasrohr verkohlt sie, ohne zuvor zu schmelzen.

Sie wird von Ammoniak leicht gelöst, diese Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, beim Kochen mit der Flüssigkeit sich schwärzenden Niederschlag. — Auch mit anderen Basen geht die Amidobenzoëschwefelsäure leicht Verbindungen ein. Dagegen vermag sie sich nicht wie die verwandte Amidobenzoësäure mit Säuren zu vereinigen.

Benzoëchlorschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_{14}H_4S_2ClO_7 = HO \,.\, (C_{12}H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] Cl, O$. Diese einbasische Säure [1]) steht zur zweibasischen Benzoëschwefelsäure etwa in ähnlichem Verhältnisse, wie die einbasische von Williamson entdeckte Chlorschwefelsäure: $HO \,.\, [S_2O_4] Cl, O$, zur Schwefelsäure, sie enthält, wie die Chlorschwefelsäure, eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Schwefelsäure, resp. Benzoëschwefelsäure durch ein Atom Chlor substituirt, und ist einbasisch, weil sie nur ein extraradicales Sauerstoffatom besitzt.

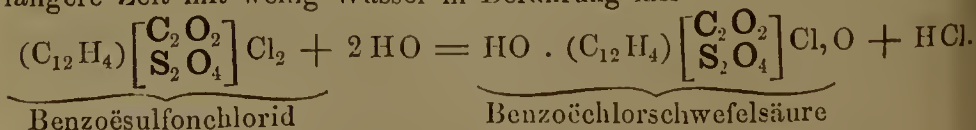
Man erhält dieselbe durch Erhitzen einer Mischung gleicher Aequivalente Fünffach-Chlorphosphor und Benzoëschwefelsäure, bis der grösste Theil des erzeugten Phosphoroxychlorids abdestillirt ist, und Waschen des Rückstandes mit Wasser. Die Verbindung hinterbleibt als weisses krystallinisches Pulver. Ihre Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$\underbrace{2\,HO \,.\, (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] O_2}_{\text{Benzoëschwefelsäure}} + PCl_5 =$$

$$\underbrace{HO \,.\, (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] Cl, O}_{\text{Benzoëchlorschwefelsäure}} + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Sie bildet sich auch aus dem Benzoësulfonchlorid, wenn man dasselbe längere Zeit mit wenig Wasser in Berührung lässt:



$$\underbrace{(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] Cl_2}_{\text{Benzoësulfonchlorid}} + 2\,HO = \underbrace{HO \,.\, (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] Cl, O}_{\text{Benzoëchlorschwefelsäure}} + HCl.$$

---

[1]) Limpricht und v. Uslar, Annalen der Chemie, Bd. 106, S. 30.

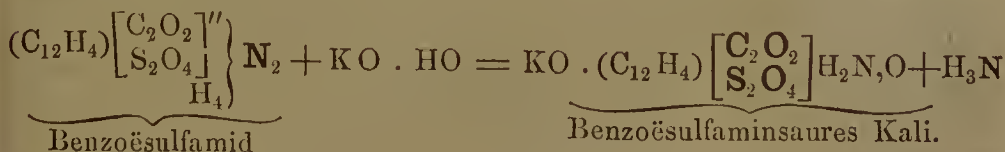
Die Benzoëchlorschwefelsäure ist leicht schmelzbar und erfährt in höherer Temperatur Zersetzung; sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich, und kann daraus umkrystallisirt werden; sie setzt sich daraus in kleinen Warzen ab. Auch von Alkohol wird sie gelöst, aber allmälig zersetzt. Kochendes Wasser zerlegt sie ebenfalls. Die frisch bereitete alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig trübe und setzt die unveränderte Säure in Oeltropfen ab, welche bald erstarren. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich keinen Niederschlag, nach einiger Zeit, besonders schnell beim Erwärmen, fällt Chlorsilber nieder unter Bildung von benzoëschwefelsaurem Salz.

Die Leichtigkeit, womit die Benzoëchlorschwefelsäure in Verbindung mit Basen sich in Chlormetall und benzoëschwefelsaures Salz zerlegt, erschwert die Darstellung von benzoëchlorschwefelsauren Salzen ausserordentlich; es sind zur Zeit noch keine dieser Salze bekannt.

Benzoësulfaminsäure.

Sulfobenzaminsäure; Phenylencarbosulfaminsäure. — Zusammensetzung: $HO . C_{14}H_4S_2H_2NO_7 = HO . (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2 \\ S_2O_4\end{matrix}\right]H_2N,O$. Diese Säure ist nicht zu verwechseln mit der vorhin beschriebenen Amidobenzoëschwefelsäure. Letztere enthält 1 At. Wasserstoff im Phenylenradical durch 1 At. Amid substituirt und ist zweibasisch, die Benzoësulfaminsäure dagegen führt das Amid an Stelle des einen radicalen Sauerstoffatoms der Benzoëschwefelsäure, und ist, da sie in Folge dessen nur noch ein extraradicales Sauerstoffatom besitzt, einbasisch.

Die Benzoësulfaminsäure[1]) erhält man leicht auf folgende Weise: Benzoësulfonchlorid wird vorsichtig in concentrirtes wässriges Ammoniak getropft, mit welchem es unter starker Wärmeentwickelung Benzoësulfamid und Salmiak bildet. Nach 12stündigem Stehen hat sich das Benzoësulfamid vollständig abgeschieden. Dasselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen, darauf mit concentrirter Kalilauge zu einem Brei angerührt und damit mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Unter Ammoniakentwickelung entsteht dann eine klare Lösung von benzoësulfaminsaurem Kali:



$$\underbrace{(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2 \\ S_2O_4\end{matrix}\right]'' \left.\begin{matrix} \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Benzoësulfamid}} + KO . HO = \underbrace{KO . (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2 \\ S_2O_4\end{matrix}\right]H_2N,O}_{\text{Benzoësulfaminsaures Kali.}} + H_3N$$

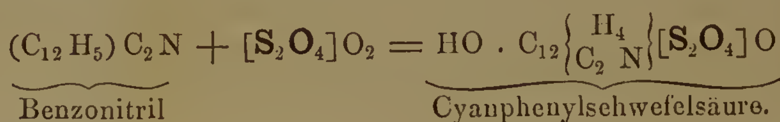
Aus der mit Wasser verdünnten Lösung jenes Salzes fällt Salzsäure die Benzoësulfaminsäure als voluminösen Niederschlag. Sie wird auf

1) Limpricht und v. Uslar, Annalen der Chemie Bd. 106, S. 36.

dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Wenn sie beim Erkalten sich noch nicht völlig weiss absetzt, so muss sie noch einmal mit etwas Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Nach Engelhardt[1]) entsteht die Benzoësulfaminsäure auch aus Benzonitril und wasserfreier Schwefelsäure bei nachheriger Behandlung des Products mit Wasser. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure langsam und unter möglichst guter Abkühlung zu Benzonitril, so erhält man eine krystallinische Masse (bei rascher Einwirkung resultirt eine amorphe glasige Masse, welche andere Producte liefert).

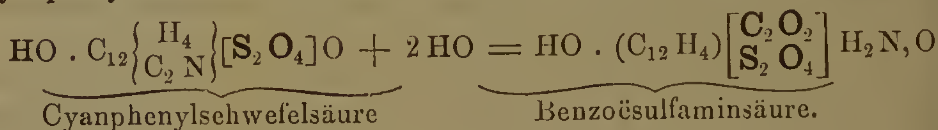
Jene krystallinische Substanz ist vielleicht Cyanphenylschwefelsäure:



$$\underbrace{(C_{12}H_5)C_2N}_{\text{Benzonitril}} + [S_2O_4]O_2 = \underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2\,N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O}_{\text{Cyanphenylschwefelsäure.}}$$

Lässt man sie einige Zeit an der Luft liegen, und behandelt sie dann mit kaltem Wasser, so hinterbleibt die gebildete Benzoësulfaminsäure als krystallinischer Rückstand. Die Lösung desselben in kochendem Alkohol giebt beim Erkalten zuweilen erst nadelförmige Krystalle, nach Beseitigung derselben und nach Zusatz von etwas Aether krystallisirt Benzoësulfaminsäure in Rhomboëdern aus. Aus der Mutterlauge fällt nachher auf Zusatz von Wasser etwas Benzoëäther in Oeltropfen nieder.

Die Bildung der Benzoësulfaminsäure aus jener hypothetischen Cyanphenylschwefelsäure erklärt sich leicht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2\,N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O}_{\text{Cyanphenylschwefelsäure}} + 2\,HO = \underbrace{HO\,.\,(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2\,O_4\end{matrix}\right]H_2N,O}_{\text{Benzoësulfaminsäure.}}$$

Die Benzoësulfaminsäure scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in dem chlorsauren Kali ähnlichen Schuppen aus, nach Engelhardt in durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen oder Nadeln, welche aus einem Aggregat kleiner Rhomboëder bestehen. Sie ist in kaltem Wasser kaum, mehr in Aether, leicht in Alkohol löslich. Auf Zusatz von Aether zu der warmen weingeistigen Lösung scheidet sie sich sofort in Nadeln aus, welche sich beim Schütteln der Flüssigkeit später in Rhomboëder umwandeln (Engelhardt). Sie schmilzt über 200° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse. Hält man sie 10 Minuten lang geschmolzen, so erstarrt sie beim Erkalten nicht mehr krystallinisch, sondern zu einer braunen, harzigen, in Wasser leicht löslichen Masse. Auf dem Platinblech stärker erhitzt, verflüchtigt sie sich in weissen Dämpfen und verbrennt mit hell leuchtender Flamme.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 108, S. 343.

Fünffach-Chlorphosphor ($1^1/_2$ Aeq.) verwandelt sich mit Benzoësulfaminsäure (1 Aeq.) beim Erhitzen auf 150° bis 200° C. in Phosphoroxychlorid und Benzoësulfaminsäurechlorid: $(C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]H_2N, Cl$. — Wird jene Mischung destillirt, so bildet sich in Folge weiterer Zersetzung dieses Chlorids Chlorphenylcyanid: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}C_2N$, welches mit etwas Chlorbenzoësäurechlorid und dem Chlorid einer, wie es scheint der Benzoësulfaminsäure isomeren, in Wasser leicht löslichen Säure überdestillirt.

Wird die Benzoësulfaminsäure statt mit $1^1/_2$ Aeq. nur mit 1 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor erhitzt und, nachdem das Phosphoroxychlorid grösstentheils übergegangen ist, die zurückbleibende gelbe blasige Masse mit Aether ausgezogen, so hinterbleibt eine weisse pulvrige Substanz von derselben Zusammensetzung, aber ganz anderen Eigenschaften wie die Benzoësulfaminsäure. *Limpricht* und v. *Uslar* haben sie als amorphe Benzoësulfaminsäure unterschieden.

Durch wiederholte Behandlung mit heissem Aether und Alkohol vollends gereinigt, erscheint diese amorphe Säure unter dem Mikroskop in Form kleiner Kügelchen, an denen auch bei ziemlicher Vergrösserung nichts Krystallinisches zu entdecken ist. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether selbst bei anhaltendem Kochen unlöslich, verwandelt sich aber bei längerem Erhitzen mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 180° C. in normale Benzoëschwefelsäure. — Sie löst sich unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien, und wird daraus durch Säuren im amorphen Zustande schleimig gefällt. Ihr Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und trocknet zu einer glasglänzenden spröden, durchaus amorphen Masse ein.

Die trockne Benzoësulfaminsäure absorbirt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure und verwandelt sich damit in eine braune zähe Masse, welche nebst unveränderter Benzoësulfaminsäure schwefelsaures Ammoniak oder Sulfaminsäure und Benzoëschwefelsäure enthält.

Von den Salzen der Benzoësulfaminsäure sind folgende dargestellt:

Das *benzoësulfaminsaure Ammoniak* setzt sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in blättrigen Krystallen ab.

Benzoësulfaminsaurer Baryt: $BaO . (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]H_2N, O + 4HO$, wird leicht durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erhalten. Die weit eingedampfte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weichen, wawellitähnlichen Masse. Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält das Salz 4 At. Krystallwasser, welche bei 80° C. fortgehen.

Benzoësulfaminsaures Silberoxyd:
$AgO . (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]H_2N, O + 2HO$, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd krystallinisch nieder,

Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schiesst daraus beim Erkalten in langen, concentrisch gruppirten Nadeln an. Durch Licht und Kochen mit Wasser wird es nicht verändert.

Aus dem Ammoniaksalz erhält man durch Fällen mit den betreffenden Metallsalzen das Eisenoxydulsalz als weissen, das Eisenoxydsalz als fleischfarbenen Niederschlag. — Das Bleisalz fällt mit weisser Farbe nieder, ist in heissem Wasser löslich, krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. — Das Kupfersalz fällt krystallinisch in kleinen Nadeln nieder. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein weisser, krystallinischer, aus heisser wässriger Lösung in Blättern sich abscheidender Körper. — Das Quecksilberoxydulsalz fällt mit weisser Farbe nieder, schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

Benzoësulfaminsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \, . \, (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right] H_2N, O$, ist eine feste, schön krystallisirende Verbindung. Man erhält sie durch Erhitzen des trocknen, gepulverten Silbersalzes mit Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre auf 100° C. Die Masse wird nachher mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Sie bildet sich auch durch Aetherificiren der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas. Man bringt die salzsaure Lösung im Wasserbade zur Trockne, wäscht den gepulverten Rückstand mit verdünnter Sodalösung, hernach mit Wasser, und lässt aus siedendem Alkohol krystallisiren.

Dieser Aether lässt sich auch aus dem Benzoësulfonchlorid durch Sättigen der Lösung dieses Chlorids in käuflichem Aether mit Ammoniakgas erhalten. Die Masse wird im Wasserbade erwärmt, die ätherische Lösung klar abgegossen, und der Rückstand so lange mit kochendem Aether ausgezogen, als dieser noch etwas daraus aufnimmt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten den Benzoësulfaminsäureäther in Krystallen. — Auch durch Vermischen des Benzoësulfonchlorids mit wenig absolutem Alkohol, Verdunsten im Wasserbade und Auflösen des Rückstandes in alkoholischem Ammoniak erhält man benzoësulfaminsauren Aether neben Salmiak und ätherbenzoëschwefelsaurem Ammoniak. Hierbei entsteht zuerst Benzoëschwefelsäureäther, welcher dann durch Ammoniak in Alkohol und Benzoësulfaminsäureäther verwandelt wird.

Das benzoësulfaminsaure Aethyloxyd ist in warmem Alkohol und Aether leicht löslich, weniger leicht in kochendem Wasser, aus welchem es in glänzenden Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen auf dem Platinblech stösst es weisse Dämpfe aus, welche mit hell leuchtender Flamme verbrennen. — Es wird in der Kälte ohne Ammoniakentwickelung von concentrirter Kalilauge gelöst. Wird diese Lösung bloss auf 100° C. erhitzt, so entsteht benzoësulfaminsaures Kali und

Alkohol. Beim Kochen entweicht auch Ammoniak und es hinterbleibt benzoëschwefelsaures Kali.

Benzoësulfonchlorid.

Benzoëschwefelsäurechlorid, Sulfobenzoylchlorid.

Zusammensetzung: $C_{14}H_4S_2O_6Cl_2 = (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]Cl_2$.

Man erhält[1]) dieses Chlorid durch anfangs gelindes Erhitzen (im Wasserbade) einer innigen Mischung von 1 Thl. scharf getrockneter Benzoëschwefelsäure und 2 Thln. Fünffach-Chlorphosphor in einer tubulirten Retorte. In der Kälte findet, wenn die Säure vollkommen trocken war, keine Einwirkung statt, auch die beim Erwärmen eintretende Reaction ist nicht sehr heftig. Nachdem diese erste Reaction vorüber ist, wird mit eingesenktem Thermometer zur Entfernung des Phosphoroxychlorids auf 170° C. erhitzt, dann der Rückstand in der Retorte mit oft erneuertem Wasser gewaschen, welches den Rest des Phosphoroxychlorids wegnimmt, das Benzoësulfonchlorid aber nur wenig verändert. Letzteres wird durch Stückchen Fliesspapier und zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure vom adhärirenden Wasser befreit.

Das so dargestellte Benzoësulfonchlorid ist ein gelbbraun gefärbtes, dickflüssiges Oel von schwachem, unangenehmen Geruch. Es ist schwerer als Wasser, und wird davon sehr langsam zersetzt. Durch Erhitzen mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100 C. ist es in wenigen Stunden in Benzoëschwefelsäure und Salzsäure umgewandelt. — Es löst sich in Alkohol mit starker Wärmeentwickelung unter Bildung von Benzoëschwefelsäureäther. — Von wasserfreiem Aether wird es unzersetzt gelöst.

Mit den Alkalien zersetzt es sich leicht in benzoëschwefelsaure Salze und Chlormetall. — Gasförmiges Ammoniak wirkt kaum ein, auch beim Zusammenreiben mit trocknem kohlensaurem Ammoniak findet nur geringe Zersetzung statt. In concentrirtem wässrigem Ammoniak löst es sich mit starker Wärmeentwickelung unter Bildung von Salmiak und Benzoësulfamid. — Mit Ammoniak gesättigter Alkohol löst es ebenfalls unter starker Wärmeentwickelung, wobei ätherbenzoëschwefelsaures Ammoniak entsteht, welches beim Verdunsten schön auskrystallisirt.

Das Benzoësulfonchlorid lässt sich nicht unverändert destilliren. Weit über 300° C. tritt heftiges Sieden ein. Es zerfällt dabei in schweflige Säure und Chlorbenzoësäurechlorid (s. d. S. 158), welches als gelbliches Oel überdestillirt. Zugleich hinterbleibt ein bedeutender kohliger Rückstand.

---

[1]) Limpricht u. v. Uslar, Annalen der Chemie Bd. 102, S. 250.

Benzoësulfaminsäurechlorid.

Zusammensetzung: $C_{14}H_6NS_2O_6Cl = (C_{12}H_4)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]H_2N, Cl$. — Man gewinnt diese Verbindung [1]) durch Erhitzen einer Mischung von 1 Aeq. Benzoësulfaminsäure und ohngefähr $1^1/_2$ Aeq. (vergl. S. 851) Fünffach-Chlorphosphor in einer Retorte auf 150° bis 200° C., so lange noch Phosphoroxychlorid übergeht. Das Benzoësulfaminsäurechlorid bleibt dann als bernsteingelbes öliges Liquidum in der Retorte zurück. — Mit Wasser übergossen bleibt es einige Minuten unverändert und zersetzt sich dann plötzlich unter starker Wärmeentwickelung in Benzoësulfaminsäure und Salzsäure. Mit wässrigem Ammoniak verbindet es sich unter Bildung von Salmiak zu Benzoësulfamid.

Zimmtschwefelsäure.

Zusammensetzung: $2HO . C_{18}H_6S_2O_8 = 2HO . (C_{16}H_6)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$ $= 2HO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\C_4H_3\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$. — Sie ist von Herzog [2]) durch Behandlung von Zimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Man übergiesst 1 Thl. Zimmtsäure mit 8 bis 12 Thln. Nordhäuser Schwefelsäure. Die Auflösung erfolgt unter schwacher Wärmeentwickelung, ohne Bildung von schwefliger Säure. Die saure Flüssigkeit wird darauf mit Wasser verdünnt, und so lange mit kohlensaurem Baryt versetzt, bis eine abfiltrirte Probe durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird. Aus dem Filtrat wird darauf der Baryt genau durch Schwefelsäure ausgefällt und die klar abfiltrirte Säurelösung zuerst im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft.

Man erhält die Zimmtschwefelsäure so als amorphe, schwach gelb gefärbte Masse. Sie verliert bei 100° C. nichts mehr an Gewicht, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich langen Prismen des zwei- und eingliederigen Systems. Die Krystalle enthalten 6 Atome Krystallwasser, welches sie unter der Luftpumpe und auch schon an der Luft bei 25° C. verlieren, wobei sie weiss und undurchsichtig werden. Sie ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, ohne zu zerfliessen. Die bei 100° C. getrocknete Säure schmilzt beim stärkeren Erhitzen, giebt Wasser aus, ohne sich zu verflüchtigen, und verkohlt unter Verbreitung aromatisch riechender Dämpfe.

---

[1]) Limpricht und v. Uslar, Annalen der Chemie Bd. 106, S. 41.
[2]) Journal für praktische Chemie Bd. 29, S. 51.

Zimmtschwefelsaure Salze. Sie sind meist in Wasser löslich, nur die Auflösungen von basisch-essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, und nach längerer Zeit auch Chlorbaryum, werden dadurch niedergeschlagen.

Zimmtschwefelsaures Kali: $2\,KO\,.\,C_{18}H_6S_2O_8 + HO$. Es ist in Wasser leicht löslich, hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure als amorphe, schwach gelblich gefärbte Masse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, ohne zu zerfliessen. Es ist in Alkohol schwer löslich.

Wird die wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt und gelinde verdunstet, so krystallisirt saures zimmtschwefelsaures Kali in feinen zusammengehäuften Nadeln aus.

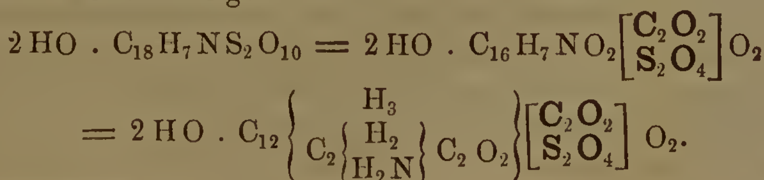
Zimmtschwefelsaurer Baryt: $2\,BaO\,.\,C_{18}H_6S_2O_8 + 2\,HO$. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung in gelinder Wärme scheidet sich dieses Salz an der Oberfläche als eine wenig krystallinische Kruste ab. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, verliert bei 100° C. sein Wasser.

Saurer zimmtschwefelsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{18}H_6S_2O_8 +$ $2\,HO$. Wird die wässrige Lösung der neutralen Verbindung nach Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft, so setzt sich das saure Salz bei einiger Concentration nach dem Erkalten in schönen feinen Krystallnadeln ab. Es ist luftbeständig, schwer löslich in Wasser und Alkohol, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser. Beim Uebergiessen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit löst es sich leicht auf, und hernach krystallisirt ein Doppelsalz in zusammengehäuften Prismen, welches an der Luft Ammoniak und Wasser ausgiebt.

Zimmtschwefelsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_{18}H_6H_2O_8$ wird am besten aus dem neutralen Barytsalz durch Fällen mit schwefelsaurem Silberoxyd dargestellt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird anfangs im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft. Sie trocknet zu einer grauen, glänzenden, spröden Kruste ein, welche sich leicht wieder in heissem Wasser löst. Beim Verdunsten der Salzlösung über freiem Feuer geschieht es leicht, dass das Ganze plötzlich zu einer gelatinösen Masse gesteht.

Hippurschwefelsäure.

Sulfohippursäure. Ist von Schwanert[1]) beschrieben. Zusammensetzung:



$$2\,HO\,.\,C_{18}H_7NS_2O_{10} = 2\,HO\,.\,C_{16}H_7NO_2\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$$

$$= 2\,HO\,.\,C_{12}\left\{C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}C_2O_2\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2.$$

[1]) Annalen der Chemie Bd. 112, S. 66.

Man leitet in einen gut abgekühlten Kolben zu fein gepulverter Hippursäure Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, bis dieselbe in eine klare braune Flüssigkeit verwandelt ist. Diese wird sehr langsam unter möglichster Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit Wasser vermischt, die Lösung darauf mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, das gelöste Blei aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte klare Lösung in gelinder Wärme verdampft. Nach einiger Zeit krystallisirt unzersetzte Hippursäure aus. Die davon getrennte Flüssigkeit, im Wasserbade und zuletzt über mässigem Kohlenfeuer zur Trockne verdampft, hinterlässt die Hippurschwefelsäure als amorphe, bräunlich gelbe, in Wasser leicht lösliche, aus der Luft Feuchtigkeit anziehende Masse.

Man kann die Lösung durch Kochen mit Thierkohle vollkommen entfärben, aber beim Abdampfen nimmt die Säure immer wieder eine schwache gelbliche Färbung an.

Salpetrige Säure verwandelt die Hippurschwefelsäure nicht, wie man erwarten sollte, in Benzoglycolschwefelsäure, sondern bewirkt eine Spaltung in Benzoëschwefelsäure und Oxyessigsäure.

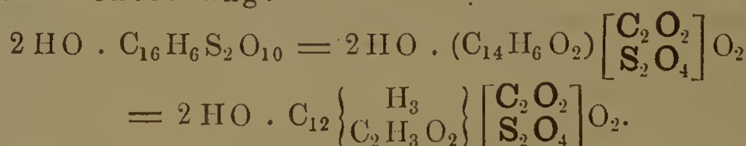
Von den Salzen der Hippurschwefelsäure ist nur das

Barytsalz, $2\,BaO\,.\,C_{18}H_7NS_2O_{10} + 2\,HO$, untersucht. Dasselbe wird durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt erhalten; es krystallisirt beim Abdampfen des Filtrats in weissen durchsichtigen Nadeln aus, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, und zu einem weissen Pulver zerfallen. Es ist nicht gelungen, ein saures Barytsalz darzustellen.

Anisschwefelsäure.

Sulfanisylsäure; Sulfanisinsäure. — Ist von Zervas[1]) dargestellt.

Zusammensetzung:



$$2\,HO\,.\,C_{16}H_6S_2O_{10} = 2\,HO\,.\,(C_{14}H_6O_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2$$

$$= 2\,HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2.$$

Man gewinnt diese Säure durch zweistündiges Digeriren einer Mischung von Anissäure mit so viel rauchender Schwefelsäure, dass die Masse noch dickflüssig bleibt, auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und darauf mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Die erhaltene Masse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die heiss filtrirte Lösung setzt dann beim Erkalten das anisschwefelsaure Bleioxyd in schönen Krystallnadeln ab.

Man gewinnt daraus die freie Säure leicht durch Zersetzung mit

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 103, S. 339.

Schwefelwasserstoff. Das vom Schwefelblei getrennte saure Filtrat setzt nach dem Eindampfen die Anisschwefelsäure in Krystallnadeln ab, welche luftbeständig sind, und sich in Alkohol, nicht in Aether lösen. Sie enthalten 2 At. Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 100° C. fortgeht. Sie vertragen nach dem Trocknen eine Temperatur von 170° C., ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen. — Beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure auf 140° C. wird sie unter Kohlensäureentwickelung in Disulfanisolsäure verwandelt.

Anisschwefelsaures Kali und Natron krystallisiren leicht. — Das Ammoniaksalz schiesst in sehr langen feinen Nadeln an.

Das Barytsalz, $2 BaO . C_{16} H_6 S_2 O_{10} + 2 HO$, bildet ebenfalls schöne Krystalle, ist in Wasser leicht löslich, verliert über 100° C. sein Krystallwasser.

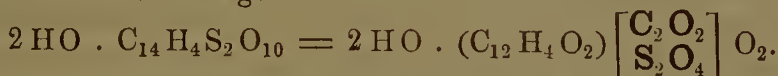
Anisschwefelsaures Bleioxyd: $2 PbO . C_{16} H_6 S_2 O_{10} + 2 HO$. Es ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol fast gar nicht löslich. Von heissem Wasser wird es leicht gelöst. Seine Löslichkeit vermindert sich aber durch wiederholtes Umkrystallisiren bedeutend. Bis 175° C. erhitzt, giebt es zwei Atome Krystallwasser aus.

Das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich, verliert schon nach der ersten Krystallisation bedeutend an Löslichkeit.

Salicylschwefelsäure.

Sulfosalicylsäure. Ist von Mendius[1]) beschrieben.

Zusammensetzung:



$$2 HO . C_{14} H_4 S_2 O_{10} = 2 HO . (C_{12} H_4 O_2) \begin{bmatrix} C_2 O_2 \\ S_2 O_4 \end{bmatrix} O_2.$$

Die Darstellung der Salicylschwefelsäure geschieht durch Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure in einem mit Wasser abzukühlenden, gepulverte und scharf getrocknete Salicylsäure enthaltenden Kolben. Beim Beginn der Reaction bildet sich ein gelblicher durchsichtiger Ueberzug auf den Krystallen, nach und nach verwandelt sich die Säure zum grössten Theile in eine bräunliche, gummiartige Masse, welche den übrigen unangegriffenen Theil derselben einschliesst und der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure entzieht. Man hört in diesem Zeitpunkte mit dem Einleiten der Schwefelsäure auf, und verdünnt hernach mit wenig Wasser. Nach dem Erkalten hat sich alle unverändert gebliebene Salicylsäure ausgeschieden, die durch Filtration davon getrennte Lösung enthält die gebildete Salicylschwefelsäure nebst Schwefelsäure. Sie wird stark mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt heiss gesättigt. Beim Erkalten der gelblich gefärbten, heiss filtrirten Lösung scheidet sich ein Theil des salicylschwefelsauren Baryts krystallinisch ab. Durch Ver-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 103, S. 45 ff.

dampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr davon in Krystallen. Das Salz ist durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen.

Durch Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, Sättigen der abfiltrirten Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd, und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Bleisalzes erhält man die freie Salicylschwefelsäure in farbloser, verdünnter wässriger Lösung. Die Lösung verträgt Eindampfen über freiem Feuer, sie wird zuletzt im Wasserbade völlig zur Trockne gebracht. Lässt man die concentrirte Lösung langsam über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich die Säure allmälig in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln ab, welche sehr regelmässig von einem gemeinsamen Mittelpunkt auslaufen, und unter dem Mikroskop irregulär sechsseitige Prismen darstellen. Um diese Krystalle von der meist röthlich oder gelblich gefärbten, zähen Mutterlauge zu befreien, stellt man sie auf einem Filter längere Zeit über absoluten Alkohol, dessen condensirte Dämpfe die Mutterlauge durchs Filter spülen.

Die Salicylschwefelsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich, und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Sie schmilzt bei ungefähr 120° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. In höherer Temperatur bräunt sie sich und zerlegt sich, wobei Salicylsäure in schönen Krystallen sublimirt. Sie wird weder von concentrirter Salzsäure noch von Salpetersäure verändert. Beim Kochen mit einer Mischung dieser beiden Säuren spaltet sie sich in Schwefelsäure und Salicylsäure. Letztere wird dabei zugleich theilweise in Chloranil verwandelt.

Die Salicylschwefelsäure ist eine starke Säure und löst Zink unter Wasserstoffentwicklung auf. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich, sie lassen sich durch Neutralisiren der freien Säure oder durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalze darstellen.

Salicylschwefelsaures Kali, $2\,KO\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10} + 4\,HO$, ist ausserordentlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird das durch Eindampfen zur Trockne gebrachte Salz mit Alkohol gekocht und heiss filtrirt, so erhält man es beim Erkalten in kleinen, matten, verästelten Krystallgruppen, unter denen zuweilen deutlich verschobene, ungleichwinklig zugeschärfte Prismen zu unterscheiden sind. Es verliert sein Krystallwasser unter 180° C.

Saures salicylschwefelsaures Kali, $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{14}H_4S_2O_{10} + 4\,HO$, wird durch Vermischen der neutralen Verbindung mit eben so viel Säure, als darin vorhanden ist, dargestellt. Es setzt sich aus der heiss gesättigten Lösung in ziemlich grossen kugelförmigen Krystallgruppen ab, welche aus sehr feinen seideglänzenden Nadeln zusammengesetzt sind. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, röthet es sich. Es giebt bei 180° C. sein Krystallwasser aus.

Wenn man die Lösung der neutralen Verbindung mit weniger Säure versetzt, als zur Bildung des sauren Salzes nöthig ist, so erhält man eine Verbindung des neutralen Salzes mit dem sauren Salze zu gleichen Atomen und mit 2 At. Krystallwasser in dünnen, leichten, stark seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, verliert unter 200° C. ihr Krystallwasser.

Salicylschwefelsaures Natron, $2\,NaO\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10} + 6\,HO$, krystallisirt in kleinen, irregulär sechsseitigen, wasserhellen, stark glasglänzenden Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, welche es aus der wässrigen Lösung in krystallinischen Flocken niederschlagen. Es giebt erst bei 200° C. alles Krystallwasser ab.

Das saure Natronsalz, $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10} + 4\,HO$, wird wie das saure Kalisalz dargestellt, krystallisirt in leichten, dünnen, seideglänzenden, rhombischen Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, verliert sein Wasser bei 180° C.

Salicylschwefelsaures Kali-Natron, $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\}\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10} + 8\,HO$, wird durch Neutralisation des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron erhalten. Es krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen, stark seideglänzenden, rechtwinkligen, gleichwinklig zugeschärften Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol uud Aether, giebt bei 200° C. sein Krystallwasser aus.

Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung Ammoniak, wird sauer uud bräunt sich. Es ist nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Salicylschwefelsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10} + 6\,HO$, ist leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, welche es selbst aus verdünnter wässriger Lösung gallertartig niederschlagen. Es ist schwer, das Salz ganz farblos zu bekommen. Man erhält es je nach dem Concentrationsgrade seiner Lösung, und je nachdem dieselbe mehr oder weniger reines Salz enthält, bald in durchsichtigen, kleinen, harten, concentrisch gruppirten Krystallen, bald in weichen seideglänzenden Nadeln, bald in Gestalt kleiner rundlicher, weicher Warzen, bald auch als dicke Gallerte, aber stets von gleicher Zusammensetzung und auch mit gleichem Gehalt an Krystallwasser. Es verliert sein Wasser bei 150° bis 180° C. Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur. Stärker erhitzt, verkohlt es und giebt Phenyloxydhydrat aus.

Saurer salicylschwefelsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10} + 4\,HO$, wird erhalten durch genaues Ausfällen des Baryts aus der einen Hälfte der in zwei gleiche Theile getheilten Lösung des neutralen Salzes mit Schwefelsäure, und Vermischen des Filtrats mit der andern Hälfte.

Das Salz krystallisirt in gut ausgebildeten schiefen, irregulär sechsseitigen Prismen, ist von vollkommener Durchsichtigkeit und starkem Glasglanz. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, verliert bei 200° C. sein Krystallwasser.

Salicylschwefelsaurer Kalk, $2 CaO . C_{14} H_4 S_2 O_{10} + 2 HO$, krystallisirt in halbkuglig vereinigten, leichten, seideglänzenden Nadeln, ist unlöslich in Alkohol und Aether, und wird durch dieselben aus der wässrigen Lösung gefällt. Es giebt bei 200° C. sein Krystallwasser aus.

Salicylschwefelsaure Magnesia, $2 MgO . C_{14} H_4 S_2 O_{10} + 6 HO$, krystallisirt in ziemlich langen, unregelmässig sich kreuzenden, rectangulären Prismen, welche beim Liegen an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und nur durch Verdunsten der sehr concentrirten Lösung über Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen. Von Alkohol wird es nicht gelöst. Es giebt sein Wasser bei 200° C. aus.

Salicylschwefelsaures Zinkoxyd, $2 ZnO . C_{14} H_4 S_2 O_{10} + 6 HO$, stimmt in der Krystallform, den Löslichkeitsverhältnissen und auch sonst ganz mit dem Magnesiasalz überein.

Salicylschwefelsaures Bleioxyd, $2 PbO . C_{14} H_4 S_2 O_{10}$, krystallisirt undeutlich in kleinen runden Warzen, ist in kaltem Wasser wenig löslich, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich auf und verglimmt.

Salicylschwefelsaures Kupferoxyd, $2 CuO . C_{14} H_4 S_2 O_{10}$ (bei 180° C.). Man erhält dieses Salz in grünen, blumenkohlartigen Formen, welche unter dem Mikroskop Krystallisation zeigen, wenn man die durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhaltene, stark eingeengte Lösung über Schwefelsäure erkalten lässt. Es ist luftbeständig, sehr leicht in Wasser löslich, schwer löslich in Alkohol.

Ein basisches Kupfersalz, $2 CuO . C_{14} H_4 S_2 O_{10} + 2 CuO + 4 HO$, erhält man durch Digeriren der Säurelösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd. Die intensiv grüne Lösung setzt das Salz beim Eindampfen als schweres, lebhaft grünes Pulver ab, welches aus sternförmig vereinigten, mikroskopischen Nadeln besteht. Es giebt bei 180° C. sein Wasser aus.

Salicylschwefelsaures Silberoxyd, $2 AgO . C_{14} H_4 S_2 O_{10} + 2 HO$, wird durch Eintragen vom frisch gefälltem Silberoxyd im Ueberschuss in die heisse Säurelösung erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die concentrirte heisse wässrige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer weissen Gallerte, welche erst nach längerer Zeit verschwindet, worauf sich das Salz als schweres grobes Pulver abscheidet. Dasselbe besteht aus kleinen runden Kugeln, welche, unter dem Mikroskop zerquetscht, Krystallisation zeigen. Es giebt bei 150° C. sein Krystallwasser aus. In höherer Temperatur schmilzt es und bläht sich unter Zersetzung stark auf.

Salicylschwefelsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10}$. Man erhält diesen Aether leicht durch Erhitzen des vollständig getrockneten Silbersalzes mit der nöthigen Menge Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre oder auch in einem offenen Kölbchen. Die Reaction beginnt sogleich unter mässiger Wärmeentwickelung und ist bei gehörigem Schütteln nach kurzer Zeit beendigt. Das gebildete salicylschwefelsaure Aethyloxyd wird mit Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung bei gelinder Wärme zum Verdunsten hingestellt. Es hinterbleiben krystallinische Krusten, welche auch nach längerem Kochen über Schwefelsäure feucht und klebrig bleiben. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol erhält man die Verbindung in kleinen, blendend weissen, seideglänzenden Krystallen, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, grosse Aehnlichkeit mit denen des Gypses zeigen. Die Krystalle sind weich, und werden schon zwischen den Fingern zähe und knetbar, wie Wachs. Sie reagiren vollkommen neutral, schmelzen bei 56° C.; die geschmolzene Masse bleibt hernach bei viel niederer Temperatur teigartig und weich. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Wasser. Sie lässt sich mit Wasser unzersetzt überdestilliren.

Tyrosinschwefelsäuren.

Durch Vereinigung des Tyrosins mit Schwefelsäure entstehen, je nach den Mengenverhältnissen, zwei verschiedene Säuren, welche Städeler[1]) Tyrosinschwefelsäuren genannt hat. Die eine derselben ist einbasisch und nach der Formel $HO\,.\,C_{18}H_{10}NO_5, S_2O_6$ (Städeler) zusammengesetzt; die andere ist zweibasisch und hat die Zusammensetzung $2\,HO\,.\,C_{18}H_9NO_4, S_2O_6$ (Städeler).

Welche ihre näheren Bestandtheile sind, ist zur Zeit nicht zu sagen. Vielleicht gehören sie zur Classe der Carbosulfonsäuren und ihre Beschreibung mag daher hier einen Platz finden.

Die einbasische Tyrosinschwefelsäure, $HO.C_{18}H_{10}NO_5, S_2O_6$ entsteht durch Auflösen des Tyrosins in der vier- bis fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Es resultirt eine rothbraune Lösung, welche sich auf Zusatz von Wasser entfärbt. Sie wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt und dann der Baryt genau mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Ein Theil der abgeschiedenen Tyrosinschwefelsäure befindet sich in Lösung, ein anderer sehr ansehnlicher Theil ist in krystallinischer Form dem schwefelsauren Baryt beigemengt und muss mit siedendem Wasser ausgezogen werden.

Aus der eingedampften wässerigen Lösung setzt sich die Säure zuerst in krystallinischen Krusten ab, die beim freiwilligen Verdunsten noch

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 91 ff.

zunehmen. Später scheidet sie sich als schweres, weisses, stärkemehlähnliches Pulver ab, und der letzte unbedeutende Rest der Mutterlauge trocknet zu einer amorphen firnissähnlichen Masse ein.

Die zuerst gebildeten Krusten sind krystallinisch und wasserfrei, die stärkemehlartige Ausscheidung enthält Krystallwasser.

Jene krystallinische Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und wird auch bei Siedhitze nur langsam aufgenommen. Erst bei lange anhaltendem Kochen geht sie in beträchtlicher Menge in Lösung. Solche gesättigte Lösungen setzen beim Erkalten nur selten Krystalle ab, gewöhnlich erst nach dem Abdampfen oder nach längerem Stehen. Im letzteren Falle scheidet sich die Säure zum Theil in der stärkemehlartigen Form aus. — Sie ist in Alkohol kaum löslich.

Wird die wässerige Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure vermischt, so krystallisirt die Säure alsbald in vierseitigen Prismen oder elliptischen Tafeln, gewöhnlich zu Drusen verwachsen.

Die stärkemehlähnliche Modification ist nicht nur in Wasser, sondern auch in gewöhnlichem Weingeist viel löslicher als die krystallisirte Säure. Sie enthält 4 At. Wasser, welches bei 120° C. fortgeht. — Nach Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der Lösung dieser wasserhaltigen Säure schiesst alsbald die schwer lösliche krystallinische Säure daraus an.

Die Tyrosinschwefelsäure reagirt stark sauer und schmeckt säuerlich, dem Weinstein ähnlich, mit einem faden, bitterlichen Nachgeschmack. Sie bläht sich beim Erhitzen auf und entwickelt schweflige Säure nebst empyreumatischen Dämpfen. Beim starken Glühen giebt sie zuletzt einen angenehmen, an Salicylsäure-Aldehyd erinnernden Geruch aus.

Die wässrige Lösung der Tyrosinschwefelsäure wird durch Eisenchlorid, wenn dasselbe nicht in zu grosser Menge zugefügt wird, prachtvoll violett gefärbt. Bei 6000facher Verdünnung erscheint die Farbe noch lebhaft rosenroth, bei zweizölliger Schicht ziemlich tief violett. In achtzölliger Schicht nimmt man noch bei 45,000facher Verdünnung eine deutlich rosenrothe Färbung wahr.

Die Salze dieser Tyrosinschwefelsäure sind sämmtlich amorph und grösstentheils in Wasser leicht löslich. Auch die Salze werden durch Eisenchlorid schön violett gefärbt.

Tyrosinschwefelsaures Ammoniak, $H_4NO . C_{18}H_{10}NO_5, S_2O_6 + 2HO$, setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösuug als weisse amorphe Masse ab, von fadem, salzig bitterm Geschmack. Es verliert bei 110° C. 2 At. Wasser.

Tyrosinschwefelsaurer Baryt, $BaO . C_{18}H_{10}NO_5, S_2O_6 + 4HO$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Behandlung der Flüssigkeit mit Kohlensäure erhalten. Die nach dem Aufkochen klar filtrirte Lösung reagirt alkalisch. Zur Syrupconsistenz eingedampft und hernach zur weiteren Verdunstung sich überlassen, hinterlässt sie das Salz als amorphe gummiähnliche Masse von unangenehm salzig bitterm Ge-

schmack. Es giebt sein Wasser beim Erhitzen auf 125° C. nicht vollständig aus.

Wenn die zur Darstellung der Tyrosinschwefelsäure anzuwendende Mischung von 1 Thl. Tyrosin und 4 bis 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure, anstatt, wie oben vorgeschrieben, auf dem Wasserbade, über der Spirituslampe anhaltend und stark erhitzt wird, so wird die Masse allmälig ziemlich dickflüssig, und man erhält dann nach Behandlung mit Baryt ein ebenfalls leicht lösliches, amorphes Barytsalz von gleicher Zusammensetzung, welches sich aber von jenem Barytsalz dadurch unterscheidet, dass es neutral reagirt und intensiv süss schmeckt.

Tyrosinschwefelsaurer Kalk: $CaO . C_{18}H_{10}NO_5, S_2O_6 + 5HO$. Man erhält das Salz durch Auflösen der Säure in Kalkmilch, Behandeln mit Kohlensäure, Aufkochen und Filtriren. Es ist dem Barytsalz ganz ähnlich, reagirt ebenfalls alkalisch und besitzt auch den unangenehmen Geschmack. Es giebt bei 120° C. 5 At. Wasser aus.

Zweibasische Tyrosinschwefelsäure: $2HO . C_{18}H_9NO_4, S_2O_6$. Man gewinnt diese bis jetzt nur in Verbindung mit Baryt bekannte Säure durch anhaltendes starkes Erhitzen der Mischung von 1 Thl. Tyrosin und etwa 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure über einer Spirituslampe. Die nach Neutralisation des verdünnten Säuregemisches mit kohlensaurem Baryt erhaltene Salzlösung setzt bei gehöriger Concentration das

Barytsalz, $2BaO . C_{18}H_9NO_4, S_2O_6 + 6HO$, in farblosen kleinen Warzen ab. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Es reagirt alkalisch, ist geschmacklos, verliert sein Krystallwasser bei 125° C.

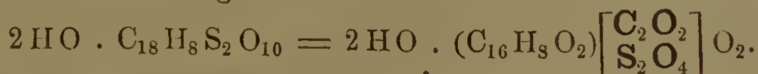
Aus der Mutterlauge, aus welcher sich jene Warzen abgesetzt haben, scheidet sich beim weiteren freiwilligen Verdunsten noch ein zweites Salz in dünnen amorphen Krusten ab, deren Auflösung in wenig siedendem Wasser beim Erkalten zu einer trüben Gallerte gesteht.

Auch die Salze der zweibasischen Tyrosinschwefelsäure werden durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Phloretinschwefelsäure.

Syn.: Sulfophloretinsäure. Ist von Nachbaur[1]) beschrieben.

Zusammensetzung:



$$2HO . C_{18}H_8S_2O_{10} = 2HO . (C_{16}H_8O_2)\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right]O_2.$$

Die Phloretinschwefelsäure ist der S. 857 beschriebenen Salicylschwefelsäure homolog und sehr ähnlich. Sie wird genau nach dem dort beschriebenen Verfahren durch Behandlung von Phloretinsäure mit wasserfreier Schwefelsäure dargestellt (vergl. S. 356). Aus dem Ba-

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 75, S. 45.

rytsalze mittelst Schwefelsäure abgeschieden, erhält man sie in wässriger Lösung. Nach dem Eindampfen im Wasserbade hinterbleibt sie als schwach gefärbter, sehr saurer Syrup. Sie hat geringe Neigung zu krystallisiren, wird auch von Alkohol gelöst.

Von ihren Salzen sind folgende untersucht.

Phloretinschwefelsaures Natron, $2\,NaO \,.\, C_{18}H_8S_2O_{10}$ (bei 200° C.), ist durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Natron dargestellt. Es hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung in harten, schwach gelblich gefärbten Krystallkrusten, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Es enthält Krystallwasser, welches bei 200° C. fortgeht.

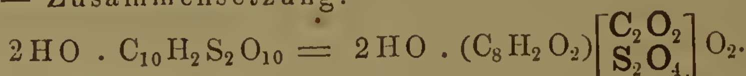
Phloretinschwefelsaurer Baryt, $2\,BaO \,.\, C_{18}H_8S_2O_{10} + 6\,HO$, krystallisirt in ziemlich gut ausgebildeten, harten rhomboëdrischen Krystallen, verliert sein Wasser völlig erst bei 160° C. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether.

Phloretinschwefelsaurer Kalk, $2\,CaO \,.\, C_{18}H_8S_2O_{10} + 8\,HO$, hinterbleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als krystallinische Masse, verliert sein Wasser bei 170° C.

Phloretinschwefelsaure Magnesia, $2\,MgO \,.\, C_{18}H_8S_2O_{10} + 10\,HO$, bildet beim Verdunsten der Lösung an der Luft eine gummiartige Masse, welche nach und nach hart und zerreiblich wird. Es giebt sein Wasser bei 200° C. aus.

Furfurinschwefelsäure.

Syn.: Sulfopyroschleimsäure. Ist von Schwanert[1]) dargestellt. — Zusammensetzung:



$$2\,HO \,.\, C_{10}H_2S_2O_{10} = 2\,HO \,.\, (C_8H_2O_2)\left[{C_2O_2 \atop S_2O_4}\right]O_2.$$

Die Furfurinschwefelsäure bildet sich bei längerer Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf gut getrocknete Furfurinsäure. Diese färbt sich dabei anfangs gelblich und bei gelinder Erwärmung braungelb; sie verwandelt sich dann langsam in einen dicken braungelben Syrup, welcher sich hernach in Wasser mit gelblicher Farbe löst. Nach geschehener Neutralisation mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen der filtrirten Salzlösung bei mässiger Wärme erhält man

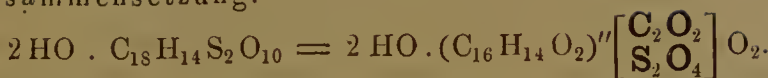
furfurinschwefelsauren Baryt, $2\,BaO \,.\, C_{10}H_2S_2O_{10}$, als gelbliche, undeutlich krystallinische Salzmasse. Das Salz ist bei 150° C. wasserfrei, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und wird von diesem aus concentrirter wässriger Lösung gefällt.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 116, S. 268.

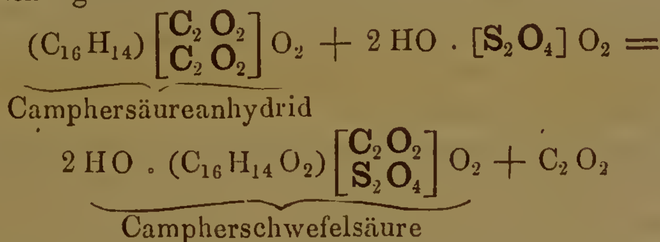
Campherschwefelsäure.

Zusammensetzung:



$$2\,HO\ .\ C_{18}H_{14}S_2O_{10} = 2\,HO\,.\,(C_{16}H_{14}O_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2.$$

Diese Säure[1]) entsteht durch Vereinigung von Schwefelsäure mit wasserfreier Camphersäure unter Ausgabe von Kohlenoxyd, nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{(C_{16}H_{14})\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Camphersäureanhydrid}} + 2\,HO\ .\ [S_2O_4]\,O_2 =$$

$$\underbrace{2\,HO\ .\ (C_{16}H_{14}O_2)\begin{bmatrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_2}_{\text{Campherschwefelsäure}} + C_2O_2$$

Die Bildung der Campherschwefelsäure aus der Camphersäure geschieht demnach durch einen andern Process, als man bei der Umwandlung der Carbonsäuren in Carbosulfonsäuren zu beobachten gewohnt ist. Es wird hier nicht, wie sonst, aus den Elementen der Carbonsäure und der Schwefelsäure Wasser gebildet, noch auch Kohlensäure durch die Schwefelsäure ausgetrieben, sondern unter Entwiekelung von Kohlenoxyd findet eine einfache Substitution dieses Radicals durch das Schwefelsäureradical Statt, während zugleich die zwei extraradicalen Sauerstoffatome in das zweiatomige Radieal $C_{16}H_{14}$ der Camphersäure eintreten, und damit das Oxyradical $C_{16}H_{14}O_2$ erzeugen.

Die Darstellung der Campherschwefelsäure geschieht auf die Weise, dass man fein zerriebenes Camphersäureanhydrid in überschüssige englische Schwefelsäure einträgt. Sie löst sich beim Umschütteln schon in der Kälte leicht darin auf, jedoch ohne Veränderung, denn auf Zusatz von Wasser wird alle Camphersäure wieder ausgefällt. Erst beim Erwärmen der Lösung auf 45° bis 50° C. erfolgt chemische Einwirkung unter Entwickelung von Kohlenoxyd. Bei 65° C. wird die Gasentwiekelung so heftig, dass man die Wärmequelle von Zeit zu Zeit entfernen muss. Aus gleiehem Grunde ist ein geräumiges Gefäss, am besten eine weite Schale, anzuwenden.

Um die Zersetzung zu vollenden, erhitzt man die Mischung zuletzt noch eine Stunde lang unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit erseheint dann braun. Man trägt sie in viel Wasser ein, und lässt die meist grün gefärbte Lösung einige Tage stehen, damit sich die noeh unveränderte wasserfreie Camphersäure absetze. Sie wird hierauf filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Die Cam-

[1]) Ph. Walter, Annales de Chim. et de Phys. [2] Bd. 74, S 38, und [3] Bd. 9, S. 177; auch in Annalen der Chemie Bd. 36, S. 59 und Bd. 48, S. 248.

pherschwefelsäure scheidet sich dabei in einige Millimeter langen, oft grün gefärbten Krystallen ab. Man lässt die Mutterlauge auf einem Trichter mit losem Asbestpfropf abtropfen, presst die Säure hernach zwischen Fliesspapier ab, und reinigt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren erst aus Alkohol, zuletzt aus Wasser, bis sie völlig farblos ist.

Die so gereinigte Campherschwefelsäure krystallisirt in farblosen sechsseitigen Säulen von sehr saurem Geschmack. Die Krystalle enthalten 4 At. Krystallwasser, welche schon im Vacuum über Schwefelsäure fortgehen. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, leicht löslich auch in absolutem Alkohol, etwas weniger löslich in Aether. Die vom Krystallwasser befreite Verbindung schmilzt bei 160° bis 165° C., zersetzt sich in höherer Temperatur, wobei sie sich erst roth färbt und dann unter Ausstossung weisser Dämpfe schwärzt.

In Berührung mit wasserfreier Schwefelsäure färbt sie sich blutroth unter theilweiser Zersetzung. Von Schwefelsäurehydrat wird sie bei gelindem Erwärmen unverändert gelöst, bei stärkerer Hitze unter Schwärzung und reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt.

Salpetersäure löst sie besonders in der Wärme auf unter Entbindung rother Dämpfe.

Chlorgas zersetzt die Campherschwefelsäure beim Einleiten in die wässrige Lösung derselben unter Bildung einer in Wasser unlöslichen schweren, öligen Flüssigkeit. — Brom erzeugt damit Bromwasserstoffsäure und einen in Wasser zu Boden sinkenden bromhaltigen Körper. — Jod wirkt nicht darauf ein.

Die Salze der Campherschwefelsäure sind sämmtlich in Wasser löslich und zum Theil krystallinisch, weniger löslich in Alkohol.

Campherschwefelsaures Kali: $2\,KO \cdot C_{18}H_{14}S_2O_{10}$. Man stellt dieses Salz am besten durch Sättigen der absolut-alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Kalilauge dar. Im Augenblicke, wo völlige Neutralisation eintritt, scheidet sich das Salz in feinen Nadeln aus, und macht die Flüssigkeit gestehen. Es wird auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet. — Die wässrige Lösung des Kalisalzes zerlegt sich beim Verdunsten in ein saures blumenkohlähnliches und ein basisches, in Nadeln krystallisirendes Salz.

Es hat einen stechenden, kühlenden Geschmack, ähnlich dem Bittersalz, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Campherschwefelsaures Ammoniak: $2\,H_4NO \cdot C_{18}H_{14}S_2O_{10} + 2\,HO$. Man erhält es schwierig rein, durch Uebersättigen der concentrirten wässrigen Säurelösung mit Ammoniak und freiwillige Verdunstung. Es krystallisirt mit 2 At. Wasser in sternförmigen Gruppen, hat einen scharfen Geschmack, reagirt sauer, ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol wenig löslich.

Campherschwefelsaurer Baryt: $2\,BaO \cdot C_{18}H_{14}S_2O_{10}$. Man sättigt die warme wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt

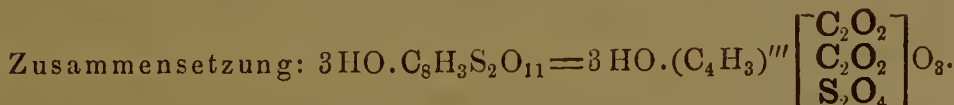
und verdampft im Wasserbade. Das Salz hinterbleibt als farblose gummiartige Masse von unangenehm salzig süssem Geschmack. Es ist leicht löslich in Wasser, reagirt schwach sauer, wird wenig von Alkohol gelöst.

Camphersch wefelsaures Bleioxyd, $2\,PbO \,.\, C_{18}H_{14}S_2O_{10}$, wird wie das Barytsalz dargestellt, hinterbleibt beim Abdampfen als amorphe Masse von süssem Geschmack, ist in Alkohol unlöslich.

Camphers chwefelsaures Kupferoxyd: $2\,CuO \,.\, C_{18}H_{14}S_2O_{10} + 4\,HO$. Man erhält es durch Neutralisiren der wässrigen Säurelösung mit Kupferoxyd und freiwilliges Verdampfen, in grünen Krystallwarzen, jedoch leicht verunreinigt mit saurem Salz.

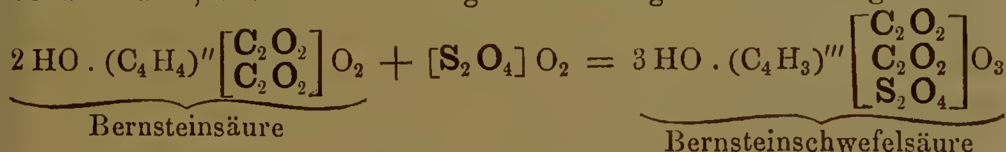
Camphers chwefelsaures Silberoxyd: $2\,AgO \,.\, C_{18}H_{14}S_2O_{10}$, setzt sich aus der wässrigen Lösung beim Verdunsten in farblosen oder schwach gelb gefärbten Krusten ab; ist weniger leicht löslich in Wasser als die anderen Salze. Es schmeckt unangenehm metallisch, röthet Lackmus.

Bernsteinschwefelsäure.



Zusammensetzung: $3\,HO.C_8H_3S_2O_{11} = 3\,HO.(C_4H_3)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3.$

Sie ist bis jetzt die einzige bekannte Dicarbosulfonsäure. Man erhält sie nach Fehling[1]), dem Entdecker derselben, leicht durch Behandlung von trockner Bernsteinsäure oder von Bernsteinsäureanhydrid mit wasserfreier Schwefelsäure, wobei die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung verläuft:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{3\,HO\,.\,(C_4H_3)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3}_{\text{Bernsteinschwefelsäure}}$$

Ihre Darstellung geschieht auf die Weise, dass man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen von Aussen abzukühlenden Kolben leitet, welcher die entwässerte Bernsteinsäure enthält. Sie wird davon unter Wärmeentwickelung absorbirt, und erzeugt damit eine braune, zähe, durchsichtige Masse. Schweflige Säure bildet sich hierbei nur dann, wenn die Bernsteinsäure empyreumatisches Oel enthielt, die Masse wird dann zugleich schwarz und undurchsichtig.

Jene zähe, durchsichtige Substanz scheidet häufig beim Verdünnen mit Wasser den grössten Theil der Bernsteinsäure unverändert ab, ein Beweis, dass nur ein kleiner Theil dieser Säure in Bernsteinschwefelsäure umgewandelt war. Um diese Umwandlung sicher und möglichst vollständig zu bewirken, lässt man jenes Product vor dem Vermischen mit Wasser im verschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur noch 24 Stunden stehen, oder man erwärmt es einige Stunden lang im Wasserbade auf 40 bis 50°C.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 38, S. 285.

Zur Trennung der gebildeten Bernsteinschwefelsäure von der überschüssigen Schwefelsäure wird die wässrige Lösung des Products so lange mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd versetzt, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird. Die vom schwefelsauren Baryt oder Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit essigsaurem Blei gefällt, und der gut ausgewaschene Niederschlag des bernsteinschwefelsauren Bleioxyds, im Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte saure farblose Flüssigkeit, welche Abdampfen im Wasserbade nicht ohne partielle Zersetzung und Bräunung verträgt, wobei sich jedoch nur eine Spur freier Schwefelsäure bildet, ist im Vacuum über Schwefelsäure zur Syrupconsistenz einzudampfen. Aus diesem Syrup setzt sich die Säure in warzenförmigen Krystallen ab, welche indessen immer feucht und zähe bleiben, und aus der Luft rasch Feuchtigkeit anziehen.

Die Bernsteinschwefelsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmeckt stark sauer, verbreitet beim Erhitzen die erstickenden Dämpfe der Bernsteinsäure, und hinterlässt zuletzt eine schwer verbrennliche Kohle. Auch in concentrirter wässriger Lösung erfährt sie beim Erhitzen Zersetzung.

Bernsteinschwefelsaure Salze. Die Bernsteinschwefelsäure muss als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen bilden, neutrale, einfach- und zweifach-saure. Bis jetzt sind nur neutrale und einfach-saure Verbindungen dargestellt. Die freie Säure wird durch die essigsauren Salze von Baryt, Blei und Silber, nicht aber durch die salpetersauren Salze gefällt. In letzteren erzeugen jedoch die neutralen Alkalisalze der Bernsteinschwefelsäure Niederschläge. Da die freie Bernsteinsäure durch essigsaures Blei und essigsauren Baryt nicht gefällt wird, so sind beide Säuren hierdurch leicht von einander zu trennen.

Bernsteinschwefelsaures Kali, neutrales: $3\,KO \,.\, C_8H_3S_2O_{11} + 5\,HO$. Wird die wässrige Säurelösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so dass sie höchstens schwach alkalisch reagirt, und die Flüssigkeit dann im Vacuum zur Syrupconsistenz gebracht, so scheiden sich daraus nach mehreren Tagen nur wenige, höchst zerfliessliche Krystalle ab. Wird jedoch die concentrirte Salzlösung mit noch etwas Säure vermischt, so erstarrt sie nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Brei. Dieses durch Umkrystallisiren leicht völlig zu reinigende Salz ist die neutrale Verbindung von obiger Zusammensetzung. Die Krystallisation aus concentrirter wässriger Lösung wird durch Aufgiessen von Alkohol sehr beschleunigt. — Dieses Salz zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne zu zerfliessen, ist in absolutem Alkohol fast ganz unlöslich, in 80procentigem Alkohol wenig, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Von den fünf Atomen Krystallwasser verliert das Salz zwei beim längeren Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure, die anderen drei Wasseratome gehen bei 100° C. fort.

Einfach-saures bernsteinschwefelsaures Kali: $\left.\begin{matrix}2\,KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_3S_2O_{11}$ $+ 4\,HO$. Man erhält dasselbe leicht aus dem neutralen Salz durch Hinzufügen von mehr Säure. Es krystallisirt leichter und reagirt stärker sauer als jenes, zieht aus der Luft keine Feuchtigkeit an, verliert im Vacuum ein Atom, bei gelinder Wärme noch ein zweites Atom Wasser, und ist, bei 100°C. getrocknet, wasserfrei.

Das Natronsalz krystallisirt schwieriger als das Kalisalz, ist leicht löslich in Wasser und in gewöhnlichem Alkohol.

Bernsteinschwefelsaures Ammoniak: $3\,H_4NO\,.\,C_8H_3S_2O_{11}$ $+ 2\,HO$. Wird die concentrirte syrupdicke Säurelösung unter eine Glocke neben starke Ammoniakflüssigkeit gestellt, so erfüllt sich dieselbe schon nach wenigen Stunden mit dichten Krystallnadeln, und ist nach längerer Zeit in eine feste krystallinische, fast trockne Masse verwandelt. Im Vacuum über Schwefelsäure erhält man das Salz vollkommen trocken; es besitzt dann aber eine schwach saure Reaction. Bei gelinder Wärme getrocknet hat es obige Zusammensetzung.

Bernsteinschwefelsaurer Baryt: $3\,BaO\,.\,C_8H_3S_2O_{11}$ (bei 100°C.). Es fällt beim Vermischen der freien Säure mit essigsaurem Baryt, oder des neutralen Kalisalzes mit Chlorbaryum unlöslich nieder. Im feuchten Zustande wird es von einem grossen Ueberschuss warmer Essigsäure, leicht auch von Salzsäure oder Salpetersäure gelöst. Einmal getrocknet, löst es sich schwieriger, in Essigsäure fast gar nicht mehr. — Die Lösung dieses Salzes in freier überschüssiger Bernsteinschwefelsäure setzt beim Verdampfen im Vacuum Krystalle ab, vielleicht zweifachsaures Salz.

Saurer bernsteinschwefelsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8H_3S_2O_{11}$ (bei 100° C.). Das neutrale Salz ist noch nicht dargestellt. Das saure Salz erhält man durch Digeriren der Säurelösung in der Kälte mit überschüssigem kohlensauren Kalk und Eindampfen der sauer reagirenden Masse bei 100° C. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht krystallisirbar, in Alkohol unlöslich.— Auch das Magnesiasalz ist nicht krystallisirbar.

Die Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze der Bernsteinschwefelsäure sind in Wasser löslich.

Bernsteinschwefelsaures Bleioxyd: $3\,PbO\,.\,C_8H_3S_2O_{11} + 3\,HO$, fällt beim Vermischen von wässriger Bernsteinschwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd als weisser, zuweilen schwach gelblicher Niederschlag zu Boden. Es ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Salzsäure und überschüssiger Bernsteinschwefelsäure. — Wird dem mit Essigsäure übergossenen Salze etwas Ammoniak hinzugefügt, so löst es sich vollkommen klar auf, wird hernach aber durch überschüssiges Ammoniak wieder gefällt. — Es verliert beim Erhitzen auf 100°C. seine drei Atome Krystallwasser.

Basisches bernsteinschwefelsaures Bleioxyd: $3\,PbO\,.$

$C_8H_3S_2O_{11} + PbO + 4HO$, fällt beim Vermischen des neutralen Kali- oder Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd nieder. Es gleicht ganz dem neutralen Salze, giebt schon unter 100°C. die vier Atome Wasser aus, und lässt sich dann auf 250°C. erhitzen, ohne weiter an Gewicht zu verlieren.

Bernsteinschwefelsaures Silberoxyd, ist ein weisser Niederschlag, entsteht durch Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit bernsteinschwefelsaurem Ammoniak. Es wird schon beim Auswaschen zersetzt und färbt sich dunkelgrün.

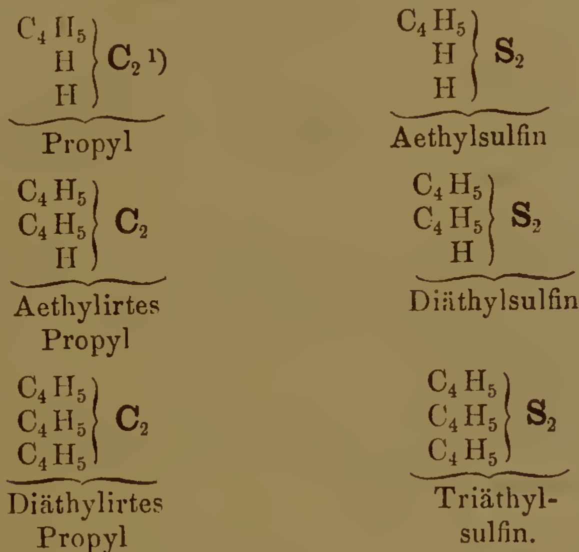
Triäthylsulfin.

Von den organischen Derivaten der Schwefelsäure und schwefligen Säure sind bislang nur solche Verbindungen des sechs- und vieratomigen Schwefels bekannt gewesen, welche noch die Radicale $[S_2O_4]$ und $[S_2O_2]$ enthalten, bei welchen sich also die Substituirung von Sauerstoffatomen durch andere Elemente bloss auf die beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Schwefelsäure und schwefligen Säure erstreckt. Es wurde bereits 742 darauf hingewiesen, dass sich voraussichtlich noch andere Verbindungen des sechsatomigen Schwefels würden darstellen lassen, deren Zusammensetzungsweise die Formeln: $HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\} [\mathbf{S}_2\mathbf{O}_2]\, O$, oder $HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_4\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2\, O$ und $HO \,.\, \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2O$, ausdrücken, und denen sich noch Verbindungen von der Zusammensetzung: $HO \,.\, (C_{12}H_5)_3\, [\mathbf{S}_2\mathbf{O}_2]\, O$ und $HO \,.\, (C_{12}H_5)_5\, \mathbf{S}_2O$ u. a. anreihen. Selbstverständlich werden analoge Verbindungen des vieratomigen Schwefels existiren von der Zusammensetzung: $HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2O$, $HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2O$, $HO \,.\, \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2O$ und $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2$, worin an Stelle des hier beispielsweise gewählten Phenyls jedes andere Alkoholradical treten kann.

Von solchen Verbindungen des vieratomigen Schwefels hat ganz kürzlich v. Oefele eine Classe entdeckt, nämlich Verbindungen des einatomigen Triäthylsulfins: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2$.

Dieses Radical leitet sich am einfachsten von dem noch unbekannten unorganischen (typischen) Radical: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2$ ab, welches ich „Sulfin" nenne, und von welchem zuverlässig Verbindungen noch aufgefunden

werden. Das primäre Substitutionsproduct: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} S_2$ ist dann Aethylsulfin, das zweite $\left.\begin{matrix} (C_4 H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$ Diäthylsulfin und das dritte $(C_4 H_5)_3 S_2$ Triäthylsulfin. Von diesen würde das Aethylsulfin etwa dem Radical des Propylalkohols, das Diäthylsulfin dem Radical des äthylirten Propylalkohols, das Triäthylsulfin dem Radical des diäthylirten Propylalkohols entsprechen:

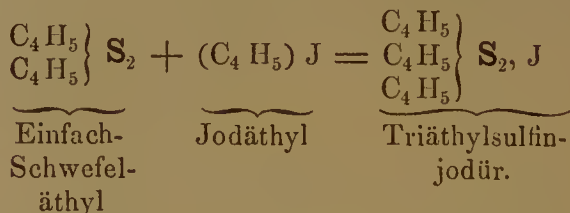


---

[1]) Man wird künftig, in dem Maasse als die Zahl derjenigen alkoholartigen Körper zunimmt, welche von den drei Wasserstoffatomen des Methyls mehr als eins durch Alkoholradicale vertreten enthalten, mehr und mehr das Bedürfniss fühlen, für sie eine ähnliche Nomenklatur zu gebrauchen, wie für die Sulfine und Amine. Das Aethyl: $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C_2$, welches zu dem einfachsten typischen Radical $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C_2$, dem Methyl, in gleicher Beziehung steht, wie das Methylsulfin: $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} S_2$ zum Sulfin: $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} S_2$, und wie das Methylamin: $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ zum Ammoniak: $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, ist Methylomethyl, das Propyl: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C_2$. Aethylomethyl, das äthylirte Propyl: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2$ Diäthylopropyl. Es würde unbequem sein und leicht Verwirrung verursachen, wollte man demgemäss den Aethylalkohol als Methylomethylalkohol, das Propyloxydhydrat als Aethylomethylalkohol, das äthylirte Propyloxydhydrat als Diäthylomethylalkohol etc. bezeichnen. Für die Fälle, wo es nöthig wird, eine derartige Nomenklatur zu gebrauchen, möchte es sich empfehlen, dem primären Radical: $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C_2$ einen andern neuen Namen zu geben, es etwa nach Analogie des Amins und Sulfins, „Carbin" zu nennen. Der Propylalkohol würde dann Aethylcarbinoxydhydrat, der äthylirte Propylalkohol Diäthylcarbinoxydhydrat heissen. Für die normalen Alkohole wird man selbstverständlich die bisherigen Bezeichnungen als die gewohnten und auch kürzeren beibehalten.

Triäthylsulfinjodür.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}S_2J = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2, J$. Diese unlängst von v. Oefele entdeckte[1]) Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2}_{\text{Einfach-Schwefeläthyl}} + \underbrace{(C_4H_5)\,J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2,\,J}_{\text{Triäthylsulfinjodür.}}$$

Wie der dreiatomige Stickstoff des Triäthylamins durch Vereinigung mit Jodäthyl seine Sättigungscapacität um zwei Einheiten mehr befriedigt, ebenso wird bei obigem Process der zweiatomige Schwefel des Einfach-Schwefeläthyls vieratomig.

Es ist zu vermuthen, dass unter günstigen Bedingungen noch ein Atom Jodäthyl mehr anfgenommen wird, wodurch dann der Schwefel seine normale höchste Sättigungsstufe erreichen würde. Er ist in der eventuell resultirenden Verbindung: $(C_4H_5)_4\,S_2, J_2$ sechsatomig.

Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl verbinden sich nicht so leicht wie Triäthylamin und Jodäthyl mit einander. Die Vereinigung erfolgt, wie es scheint bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Man erhitzt am besten ein Gemisch äquivalenter Mengen jener beiden Substanzen, dem man noch etwas Wasser zusetzt, in einer Retorte mit aufwärts gekehrtem Hals, welcher mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, und erhält das Gemisch mehrere Stunden lang im schwachen Sieden, wobei es sich mehr und mehr dunkel färbt. Beim Erkalten und längeren Stehen krystallisirt die gebildete Verbindung aus. Man bringt alsdann das Ganze auf ein Filter, presst die von dem flüssig Gebliebenen möglichst getrennte Masse wiederholt zwischen Fliesspapier, und krystallisirt aus wenig warmen Wasser um. Die anfangs gelblich gefärbte Substanz wird dadurch ziemlich farblos erhalten, doch erfährt dieselbe beim Umkrystallisiren, wie es scheint, immer eine partielle Zersetzung in Jodäthyl und Schwefeläthyl, weshalb das Umkrystallisiren nicht unnöthig oft wiederholt werden darf.

Das Triäthylsulfinjodür entsteht auch bei der Destillation eines Gemisches von Einfach-Schwefeläthyl in alkoholischer Lösung und überschüssigem Jodäthyl. Nach Vermischen des Destillats mit Wasser bilden sich drei Flüssigkeitsschichten, die obere besteht hauptsächlich aus Einfach-Schwefeläthyl, die mittlere aus alkoholhaltigem Wasser und die untere aus

---

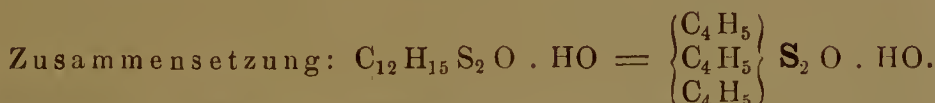
[1]) Die Resultate dieser schönen Arbeit, welche ich, so weit letztere bis jetzt gediehen ist, hier benutze, sind noch nicht veröffentlicht.

Schwefeläthyl aufgelöst enthaltenden Jodäthyl. In dieser von den leichteren Schichten getrennten schweren Flüssigkeit bildet sich nach längerer Zeit eine reichliche Krystallisation von schwach gefärbtem Triäthylsulfinjodür. Eine grosse Menge davon ist in dem hauptsächlich aus Jodkalium bestehenden Destillationsrückstande enthalten. Man trennt beide am besten durch wiederholtes Auskochen mit Chloroform, worin sich das Triäthylsulfinjodür löst. Die nach Verdampfung des Chloroforms hinterbleibende Masse wird wie oben durch Auspressen und Umkrystallisiren gereinigt.

Das Triäthylsulfinjodür lässt sich nicht gut in grösseren, regelmässig ausgebildeten Krystallen erhalten. Es krystallisirt aus wässriger Lösung in farb- und geruchlosen dünnen Blättchen, die sich unter dem Mikroskope theilweise als rechtwinklige Prismen darstellen. Es hat einen widrigen Geschmack, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, auch Chloroform löst es, aber viel weniger leicht, als jene. In Aether ist es unlöslich.

Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Ausgabe von Schwefeläthyl und mit Ausscheidung von Jod. Wird die wässrige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so giebt die Verbindung sofort alles Jod an das Silber ab, und die Lösung enthält dann salpetersaures Triäthylsulfinoxyd.

Triäthylsulfinoxydhydrat.



Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}S_2O \, . \, HO = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2O \, . \, HO.$

Diese mit stark basischen Eigenschaften begabte Verbindung gewinnt man nach v. Oefele leicht durch Eintragen von etwas überschüssigem Silberoxyd in wässrige Lösung von Triäthylsulfinjodür. Die Umwandlung vollzieht sich schnell bei einmaligem Aufkochen. Die vom Jodsilber abfiltrirte jodfreie klare Flüssigkeit reagirt stark alkalisch, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, fällt die verschiedenen Metallsalze, gleich Kalihydrat, und hinterlässt beim Verdampfen, zuletzt unter dem Exsiccator über Schwefelsäure, das Triäthylsulfinoxydhydrat in deutlichen und regelmässigen Krystallen. Diese Krystalle ziehen äusserst rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliessen damit, weshalb eine Analyse davon nicht hat ausgeführt werden können. Indessen lässt die Bildungsweise und das Verhalten der Verbindung keinen Zweifel, dass sie die obige Zusammensetzung hat. Beim Erhitzen wird sie zersetzt unter reichlicher Ausgabe stinkender Schwefeläthyl enthaltender Dämpfe.

Durch Neutralisiren der wässrigen Lösung dieser Basis mit Säuren erhält man leicht die betreffenden Salze. Von den so bereiteten Salzen sind das schwefelsaure, salpetersaure, oxalsaure und salzsaure Salz in Wasser sehr leicht löslich, schwer krystallisirt zu erhalten und an der Luft zerfliesslich.

Wird die neutrale oder schwach saure Lösung der Chlorverbindung mit Platinchlorid versetzt und eingedampft, so erhält man beim Erkalten das



Triäthylsulfinchlorür-Platinchlorid: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} S_2, Cl + PtCl_2$

in prachtvollen, zolllangen dunkel rothgelben Prismen, welche dem quadratischen Systeme anzugehören scheinen. Dieses Platindoppelsalz ist luftbeständig, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol wenig löslich, und wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol grösstentheils niedergeschlagen.

Organische Selen- und Tellurverbindungen.

Selen und Tellur erzeugen ähnliche und gleich constituirte organische Verbindungen, wie der Schwefel, doch sind davon gerade diejenigen noch am Wenigsten untersucht, welche den Monosulfonsäuren, deren Chloriden und anderen Abkömmlingen derselben entsprechen. Auch sind noch keine den Disulfonsäuren und Carbosulfonsäuren correspondirende Selen- und Tellurverbindungen dargestellt. Wiederum fehlen in der Reihe der organischen Schwefelverbindungen gerade diejenigen, welche von den organischen Selen- und Tellurverbindungen am besten bekannt sind. Dem Einfach-Schwefeläthyl: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} S_2$, worin das Doppelatom Schwefel als zweiatomiges Radical fungirt, entspricht das einfach Selen- und Telluräthyl: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} Se_2$ und $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} Te_2$. Der Methylschwefelsäure: $HO . (C_2 H_3) [S_2 O_4] O$, worin S_2 als sechsatomiges Radical auftritt, correspondirt die Methylselensäure: $HO . (C_2 H_3) [Se_2 O_4] O$. Noch ist aber keine Verbindung des vieratomigen Schwefeldoppelradicals bekannt von der Zusammensetzung des Aethylselenchlorürs: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} Se_2, Cl_2$ und Aethyltellurchlorürs: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} Te_2, Cl_2$, so wie auch keine dem salpetersauren Aethylselenoxyd oder Aethyltelluroxyd zu vergleichende Schwefelverbindung. Erst ganz kürzlich ist in den oben beschriebenen Verbindungen des Triäthylsulfins eine diesen Selen- und Tellurverbindungen wenigstens nahe stehende Classe organischer Schwefelverbindungen entdeckt.

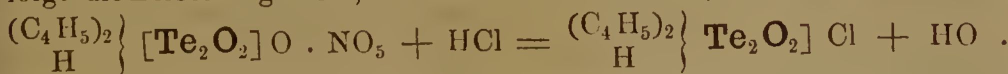
Die Verbindungen des Aethylselenoxyds und Aethyltelluroxyds mit den Sauerstoffsäuren, haben eine so abnorme Zusammensetzung, dass die Vermuthung rege wird, dieselben möchten ihre Bestandtheile in aussergewöhnlicher Verbindungsweise enthalten. Das salpetersaure Aethyltelluroxyd, welches hier als Repräsentant der Salze jener Oxyde gelten mag, enthält auf ein Atom wasserfreier Salpetersäure zwei Atome Tellur,

zwei Atome Aethyl und ein Atom Wasser, und ist deshalb als eine Verbindung von einem Atom Aethyltelluroxyd mit einem Atom Salpetersäure und mit einem Atom Säurewasser: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} TeO_2 \cdot \left\{\begin{matrix} HO \\ NO_5 \end{matrix}\right.$ oder $C_4H_5TeO \cdot HO + C_4H_5TeO \cdot NO_5$ betrachtet.

Diese Auffassung lässt unerklärt, wie es kommt, dass in diesem und den anderen Sauerstoffsalzen nicht auch das Wasseratom durch Säuren ersetzt wird, welche Erfahrung an die Zusammensetzungsweise der phosphorigsauren Salze erinnert. Auch diese enthalten die Bestandtheile von nicht durch Basen vertretbarem und nicht ohne Zersetzung ausscheidbarem Wasser. Die wasserfreie phosphorige Säure, PO_3, wird durch Aufnahme von Wasser zu der der Phosphorsäure entsprechenden Verbindung des fünfatomigen Phosphors, der zweibasischen Hydrophosphorsäure: $2HO \cdot H[\mathbf{PO_2}]O_2$, worin das eine Atom Wasserstoff nicht durch Metalle vertreten werden kann.

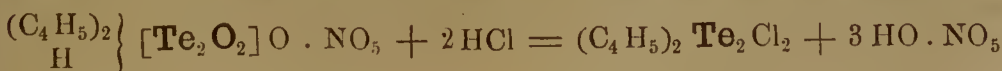
Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass auch jenes Aethyltelluroxyd die Elemente des Wassers in ähnlicher Verbindungsweise enthält, wie die wässrige phosphorige Säure, und glaube, dass das Telluräthyl bei Behandlung mit Salpetersäure aus dieser zunächst zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, damit das Radical $(C_4H_5)_2[\mathbf{Te_2O_2}]$ bildend, und dass dieses, ähnlich dem Ammoniak, sich mit Salpetersäurehydrat zu der Verbindung: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [\mathbf{Te_2O_2}]O \cdot NO_5$, d. i. salpetersaures Aethyltelluroxyd vereinigt, worin nun das Tellur als sechsatomiges Element fungirt. In gleichem Sinne ist das schwefelsaure Aethyltelluroxyd nach der Formel: $2\left[\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [\mathbf{Te_2O_2}]O_2\right] \cdot S_2O_6$ zusammengesetzt zu betrachten.

Die Haloidverbindungen des Aethyltellurs, welche aus der salpetersauren Verbindung durch Behandlung mit den betreffenden Wasserstoffsäuren entstehen, correspondiren den Sauerstoffsalzen nicht, sie enthalten nicht wie diese das Tellur als sechsatomiges, sondern als vieratomiges Element. Wenn beim Vermischen von salpetersaurem Telluräthyloxyd mit Chlorwasserstoffsäure Aethyltellurchlorür niederfällt, so erfolgt die Zersetzung nicht, wie man erwarten sollte, nach der Gleichung:



$$\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} [\mathbf{Te_2O_2}]O \cdot NO_5 + HCl = \left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{Te_2O_2}] Cl + HO \cdot NO_5,$$

das salpetersaure Salz zerfällt vielmehr unter dem Einfluss der Salzsäure in Salpetersäurehydrat und Telluräthyloxyd, welches letztere dann mit 2 At. Salzsäure sich sofort in Wasser und Telluräthylchlorür umsetzt:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} [\mathbf{Te_2O_2}]O \cdot NO_5}_{\text{salpetersaures Aethyltelluroxyd}} + 2HCl = \underbrace{(C_4H_5)_2\mathbf{Te_2}Cl_2}_{\text{Aethyltellurchlorür}} + 3HO \cdot NO_5$$

Eine ähnliche Zusammensetzung haben die Brom- und Jod-Verbindungen des Aethyltellurs, wie auch die Haloidsalze des Aethyl- und Methylselens. — Ich werde bei der nachfolgenden Beschreibung der organischen Selen- und Tellurverbindungen jene Betrachtungsweise festhalten.

Methylselen-Verbindungen.

Wöhler und Dean[1]) haben ein Methylselen und eine durch Oxydation mittelst Salpetersäure daraus hervorgehende Säure dargestellt. Jenes Methylselen ist durch Destillation von wässrigem methyloxydschwefelsaurem Baryt mit Selenkalium erhalten. Letzteres wurde auf folgende Weise gewonnen. Wässrige selenige Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Lösung mit einer hinreichenden Menge feinen Kohlenpulvers versetzt und darauf vollständig zur Trockne verdunstet. Das Gemenge wurde dann in einer Glasretorte über Kohlenfeuer langsam erhitzt. Noch vor dem Glühen erfolgt die Reduction des selenigsauren Kalis zu Selenkalium unter lebhafter Feuererscheinung und halber Schmelzung der Masse.

Nach völligem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, der Inhalt zu der in einem Kolben befindlichen Lösung des methyloxydschwefelsauren Baryts gegeben, und das Gemenge rasch destillirt. Diese Destillation erfordert grosse Aufmerksamkeit, weil die Masse leicht überschäumt.

Das mit Wasser übergehende Methylselen ist ein röthlich gelbes, leicht bewegliches Liquidum, schwerer als Wasser, und darin unlöslich. Es besitzt einen unangenehmen, dem Aethylselen ähnlichen Geruch.

Ob das nach diesem Verfahren von Wöhler und Dean gewonnene (nicht analysirte) Methylselen Einfach- oder Zweifach-Methylselen ist, hängt davon ab, ob die zu seiner Darstellung verwandte Selenverbindung Einfach- oder Zweifach-Selenkalium war. Man sollte denken, das durch Glühen von neutralem selenigsaurem Kali mit Kohle entstandene Product sei Einfach-Selenkalium; indessen ist hier zu beachten, dass vor dem Glühen jener Mischung das selenigsaure Kali in wässriger Lösung mit Kohlenpulver gemengt wurde. — Weppen[2]) hat bekanntlich nachgewiesen, dass die Kohle verschiedene Salze zerlegt, und es ist daher leicht möglich, dass auch das neutrale selenigsaure Kali dadurch eine Zersetzung erleidet unter Bildung von saurem selenigsaurem Kali, welches dann beim Erhitzen mit Kohle in einer Glasretorte Zweifach-Selenkalium liefern wird.

Jenes Methylselen wird von starker Salpetersäure unter Wärmeentwickelung leicht gelöst. Salzsäure bewirkt in dieser Lösung nicht wie in der salpetersauren Lösung des Aethylselens eine Fällung. Schweflige Säure reducirt daraus Methylselen. — Versucht man jene sal-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 97, S. 5 ff.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 55, S. 242 ff.

petersaure Lösung durch Abdampfen zu concentriren, so tritt unter Bildung von Stickoxydgas eine neue sehr heftige Reaction ein, die sich in dem Maasse steigern kann, dass die Masse sich entzündet und unter Ausstossung die Augen stark reizender Dämpfe zerstört wird. Bei vorsichtiger Leitung der Wärme kann man die Lösung bis zur Syrupsdicke concentriren. Beim Erkalten bilden sich darin schöne Gruppen farbloser Prismen und zuletzt erstarrt die ganze Masse krystallinisch.

Diese krystallinische Verbindung besitzt die Eigenschaften einer starken Säure, sie hat einen unangenehmen Geruch und lange anhaltenden Metallgeschmack. Sie zerfliesst an der Luft, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 122° C., erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blauer Selenflamme, giebt beim Erhitzen in einer Röhre sehr reizend riechende Dämpfe, selenige Säure, ein rothgelbes Oel und geschmolzenes Selen. Salzsäure verändert ihre Lösung nicht, schweflige Säure reducirt daraus ein dunkel gelbrothes, übelriechendes Oel, von welchem Wöhler und Dean vermuthen, dass es Zweifach-Selenmethyl sei.

Die Säure ist nicht analysirt. Wöhler und Dean nennen sie methylselenige Säure und betrachten sie nach der Formel: $HO + C_2H_3O, 2SeO_2$ zusammengesetzt. Ich vermuthe, dass sie eine der S. 748 beschriebenen Methylschwefelsäure entsprechende Zusammensetzung hat, und

Methylenselensäure: $HO . (C_2H_3)[Se_2O_4]O$ ist, d. i. Selensäure, worin das sechste Atom Sauerstoff durch Methyl vertreten ist. — Die Ammoniakverbindung ist ein krystallinisches Salz. — Das Barytsalz fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum als weisses krystallinisches Pulver nieder.

Das Silbersalz, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Silber erhalten, ist in kaltem Wasser wenig löslich. Aus der siedenden wässrigen Lösung krystallisirt es in Gruppen von schönen glänzenden Prismen. Beim längeren Erhitzen der wässrigen Lösung schwärzt sich dieselbe unter Abscheidung von Selensilber; die nämliche Zersetzung erfährt das trockne Salz leicht am Licht und in der Wärme. Auch beim Fällen mit Salzsäure schlägt sich mit dem Chlorsilber Selensilber nieder, wovon das erstere nach dem Schmelzen schwarz erscheint. Bei zwei Silberbestimmungen erhielten deshalb Wöhler und Dean statt 43,2 Procent, 45,8 und 45,9 Procent Silber.

Gewässertes Methylselensäurechlorid: $(C_2H_3)[Se_2O_4]Cl + HO$. Man erhält diese Verbindung durch Verdunsten der mit Salzsäure vermischten wässrigen Methylselensäure, in schönen durchsichtigen Prismen, welche an der Luft nicht zerfliessen. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, besitzt einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack; schmilzt zwischen 88° und 90° C. unter partieller Zersetzung zu einem braunen Oel, erstarrt beim Erkalten amorph.

Ihre Lösung reagirt stark sauer, wahrscheinlich durch Bildung von Methylselensäure und Salzsäure. Mit Basen erzeugt sie methylselen-

saure Salze und Chlormetall. — Schweflige Säure scheidet aus ihrer Lösung ein dunkelrothes Oel ab. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt die Verbindung Selen aus und ein gelbes Oel.

Die Bromverbindung entsteht, wenn man die Lösung des Chlorids mit Bromwasserstoffsäure vermischt und verdunsten lässt. Sie krystallisirt in gelblichen Prismen, schmilzt sehr leicht zu einem wie Brom aussehenden Liquidum.

Die Jodverbindung entsteht, wenn die Lösung des Chlorids mit wässriger Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium vermischt wird. Man erhält sie als schweres, schwarzes, grünlich metallisch glänzendes Liquidum, welches erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Sie hat einen sehr unangenehmen Geruch und verflüchtigt sich vollständig, wenn man ihre alkoholische Lösung freiwillig verdunsten lässt. Sie ist in Jodwasserstoffsäure und Jodkalium leicht löslich.

Aethylselen-Verbindungen.

Das Aethylselen ist schon Bd. I, S. 229 beschrieben. Man betrachtet dasselbe wohl richtiger aus zwei Atomen Selen und zwei Atomen Aethyl zusammengesetzt, Aethylselen = $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} Se_2$. Von den Verbindungen dieses Aethylselens sind zur Zeit zwei Classen bekannt, wovon die eine gleich der selenigen Säure das vieratomige, die andere, wie in der Selensäure, das sechsatomige Selen enthält. Zu der ersten Classe gehört das Aethylselenchlorür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} Se_2Cl_2$. Zu der zweiten Classe ist die Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} [Se_2O_4]$ [1]) zu zählen, welche indessen noch nicht dargestellt ist, sowie das in dem salpetersauren Aethylselenoxyd enthaltene Oxyd: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} [Se_2O_2]\,O$.

Salpetersaures Aethylselenoxyd entsteht nach Joy [2]), welcher diese und die nachfolgenden Verbindungen beschrieben hat, durch Auflösen von Aethylselen in mässig starker warmer Salpetersäure, wobei sich Stickoxydgas entwickelt.

Es ist nicht gelungen, die Verbindung in trockner, zur Analyse geeigneter Form zu erhalten. Die Annahme, dass sie nach der Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} [Se_2O_2]\,O\,.\,NO_5$ zusammengesetzt sei, stützt sich auf die Zu-

---

[1]) Die demselben correspondirende Schwefelverbindung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} [S_2\,O_4]$ ist kürzlich von v. Oefele entdeckt und durch Behandlung von Einfach-Schwefeläthyl mit rauchender Salpetersäure erhalten (Annalen der Chemie Bd. 127, S. 370).

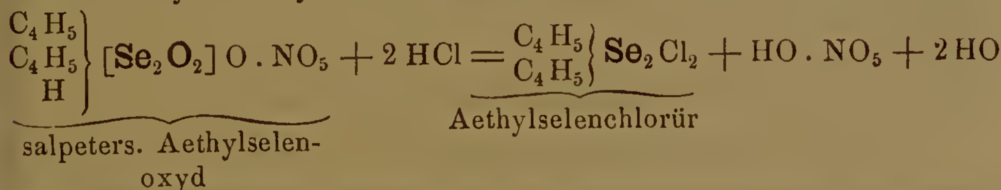
[2]) Annalen der Chemie Bd. 86, S. 35.

sammensetzung des auf analoge Weise gebildeten und gegen die Wasserstoffsäuren sich ähnlich verhaltenden salpetersauren Aethyltelluroxyds.

Die durch Abdampfen concentrirte Lösung des salpetersauren Aethylselenoxyds erleidet, nachdem sie eine gewisse Concentration erlangt hat, bei weiterem Eindampfen Zersetzung. — Salzsäure bewirkt darin eine milchweisse Trübung von bald darauf in grösseren Oeltropfen sich abscheidendem Aethylselenchlorür. Aehnliche Fällungen bewirken Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Aethylselenchlorür: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Se_2Cl_2$, ist ein klares, blassgelbes, in Wasser untersinkendes Oel, in reinem Zustande geruchlos, in Wasser und besonders in Salzsäure etwas löslich. Es wird von wässrigem Ammoniak leicht gelöst unter Bildung von Aethylselenoxychlorür und Salmiak.

Man erhält es einfach durch Vermischen der Lösung des salpetersauren Methylselenoxyds mit Salzsäure:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [Se_2O_2]\,O\,.\,NO_5}_{\text{salpeters. Aethylselenoxyd}} + 2\,HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Se_2Cl_2}_{\text{Aethylselenchlorür}} + HO\,.\,NO_5 + 2\,HO$$

Die Flüssigkeit wird durch sogleich erzeugtes Aethylselenchlorür milchweiss, und gleich darauf scheidet sich dasselbe in Oeltropfen ab.

Joy beobachtete hierbei, dass, wenn dieses Aethylselenchlorür mit der Salpetersäure und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit, worin es gebildet ist, längere Zeit in Berührung bleibt, sich auf der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten farblose, klare und grosse, gut ausgebildete Krystalle bilden. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, und schiessen beim Verdunsten dieser Lösungsmittel unverändert wieder an. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Dieselbe wird nicht durch Salzsäure getrübt. Sie bildet dagegen mit Ammoniak eine sehr krystallinische Masse, woraus Kali Ammoniak wieder frei macht. Schweflige Säure scheidet daraus Aethylselen ab. Die Zusammensetzung dieser Säure ist nicht ermittelt. Vielleicht ist sie Aethylselensäure: $HO\,.\,(C_4H_5)\,[Se_2O_4]\,O$, deren Bildung aus einem Gehalt des Einfach-Selenäthyls an Zweifach-Selenäthyl leicht zu erklären sein würde.

Basisches Aethylselenchlorür, Aethylselenoxychlorür:

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Se_2O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Se_2Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Se_2(OCl)$. Aethylselenchlorür wird in Ammoniak gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Derselbe löst das gebildete Aethylselenoxychlorür mit Hinterlassung des Salmiaks auf, und setzt es beim Verdunsten in sehr glänzenden, farblosen, meist sternförmig

gruppirten Würfeln ab. Ammoniak entzieht demnach dem Aethylselenchlorür nur die Hälfte des Chlors. — Aus der wässrigen Lösung des Oxychlorürs schlägt Salzsäure wieder Aethylselenchlorür in Oeltropfen nieder. Schweflige Säure fällt daraus ein übelriechendes flüssiges Gemenge von Aethylselen und Aethylselenchlorür.

Aethylselenbromür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} Se_2Br_2$, fällt beim Vermischen der Lösung von salpetersaurem Aethylselenoxyd mit Bromwasserstoffsäure als schweres citronengelbes Oel nieder.

Aethylselenjodür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} Se_2J_2$, auf gleiche Weise mittelst Jodwasserstoffsäure dargestellt, ist ein schwarzes, halbmetallisch glänzendes, im Aeussern dem Brom sehr ähnliches, in Wasser untersinkendes geruchloses Liquidum, welches bei 0° C. noch nicht erstarrt.

Das Bromür und Jodür lösen sich gleich dem Chlorür leicht in Ammoniak und bilden damit nicht weiter untersuchtes Oxybromür und Oxyjodür.

Methyltellur-Verbindungen.

Sie sind von Wöhler und Dean[1]) und von Heeren[2]) untersucht. Darstellung und Eigenschaften des Methyltellurs sind bereits Bd. I, S. 1014 beschrieben.

Methyltelluroxyd, wahrscheinlich: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} [Te_2O_2]\,O.HO$. Man erhält dieses stark basische Oxyd nach Wöhler und Dean durch Zersetzung des Methyltellurchlorürs oder -Jodürs mit durch Barytwasser frisch gefälltem überschüssigem Silberoxyd. Die Zersetzung beginnt augenblicklich, wobei sich die Masse erwärmt. Die vom Chlor- resp. Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum das Methyltelluroxyd als undeutlich krystallinische Masse.

Es zerfliesst an der Luft, wie Kalihydrat, und zieht daraus mit dem Wasser zugleich Kohlensäure an, ist geruchlos, besitzt aber einen widrigen Geschmack. Seine wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Vermischen mit Salmiak macht es schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak daraus frei. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirkt es einen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Es vereinigt sich mit den Sauerstoffsäuren zu neutralen Salzen, welche sich unten beschrieben finden.

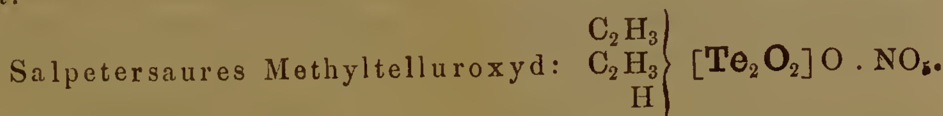
Schweflige Säure reducirt aus seiner Lösung sogleich Methyltellur. Salzsäure fällt daraus Methyltellurchlorür, Jodwasserstoffsäure das entsprechende Jodür.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 93, S. 233. — [2]) Inauguraldissertation, Göttingen 1861; auch im Chemischen Centralblatt, 1861, S. 920.

Heeren, welcher das Methyltelluroxyd aus dem Methyltelluroxychlorür durch Zersetzung mit Silberoxyd darzustellen versuchte, gelang es nicht, die Base im trocknen Zustande zu gewinnen. Derselbe giebt an, dass die klare wässrige Lösung schon nach wenigen Augenblicken sich zu trüben beginne und bald auf der Oberfläche eine metallglänzende Haut von Tellur abscheide.

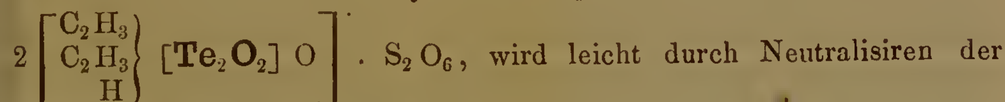
Von den Verbindungen des Methyltelluroxyds sind folgende untersucht:



Salpetersaures Methyltelluroxyd: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[Te_2O_2]O \,.\, NO_5$.

Wird Methyltellur mit mässig starker Salpetersäure erwärmt, so löst sich ein Theil mit rothgelber Farbe auf; alsbald tritt plötzlich eine lebhafte Reaction ein unter Entwickelung von Stickoxyd, und man hat dann eine farblose Lösung von salpetersaurem Methyltelluroxyd. Dasselbe krystallisirt bei vorsichtigem Verdunsten in grossen farblosen Prismen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Im trocknen Zustande erhitzt, entzündet es sich bei etwa 200° C. und verpufft. — Salzsäure bewirkt in seiner Lösung einen weissen Niederschlag von Methyltellurchlorür. Aehnlich verhalten sich die anderen Wasserstoffsäuren.

Schwefelsaures Methyltelluroxyd, wahrscheinlich:



$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[Te_2O_2]O\right] \,.\, S_2O_6$, wird leicht durch Neutralisiren der wässrigen Lösung von Methyltelluroxyd mit verdünnter Schwefelsäure, oder auch durch Digeriren des Oxychlorürs mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt daraus in klaren, sehr regelmässigen Würfeln von ansehnlicher Grösse. In Alkohol ist es unlöslich.

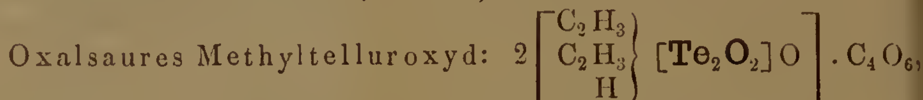
Phosphorsaures Methyltelluroxyd. Tropft man in die wässrige Lösung von Methyltelluroxyd Phosphorsäure, so entsteht sogleich ein schön citronengelber, in Wasser und Alkohol ganz unlöslicher Niederschlag. Längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, färbt er sich grau. Für sich im Glasröhrchen erhitzt, schmilzt er unter Gasentwickelung mit Hinterlassung eines festen braunen Körpers. — In freier Phosphorsäure löst sich der gelbe Niederschlag zu einer farblosen Flüssigkeit auf, bei deren Verdunstung ein in Wasser leicht lösliches Salz in farblosen Krystallen sich abscheidet. Ammoniak bewirkt in dieser Lösung wieder jene gelbe Fällung. Salzsäure schlägt daraus weisses Methyltellurchlorür nieder (Heeren).

Kohlensaures Methyltelluroxyd, wahrscheinlich:



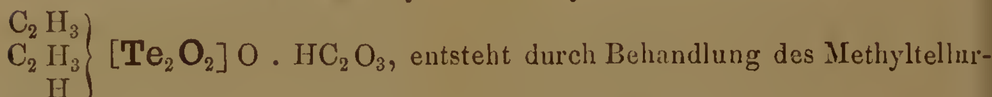
$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[Te_2O_2]O\right] \,.\, C_2O_4$. Man erhält es durch Einleiten von Kohlensäure in wässriges Methyltelluroxyd oder durch Digeriren der

wässrigen Lösung von Methyltelluroxychlorür mit kohlensaurem Silberoxyd. Es ist sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen, da es beim Verdunsten der Lösung selbst schon im Vacuum sich unter Ausscheidung von Tellur theilweise zersetzt (Heeren).

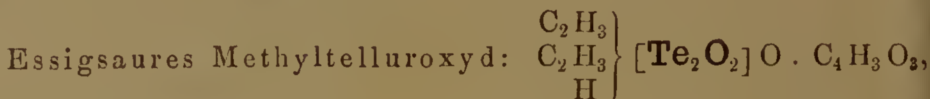


Oxalsaures Methyltelluroxyd: $2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[Te_2O_2]O\right].C_4O_6$, durch Behandlung von Methyltelluroxychlorür mit oxalsaurem Silberoxyd erhalten, bildet schöne Krystalle des regulären Systems. Es ist in Alkohol leichter löslich, als in Wasser. Die Lösungen reagiren neutral.

Ameisensaures Methyltelluroxyd, wahrscheinlich:



$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[Te_2O_2]O\ .\ HC_2O_3$, entsteht durch Behandlung des Methyltelluroxychlorür mit ameisensaurem Bleioxyd. Die vom Chlorblei abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen. Es krystallisirt daraus in schönen farblosen Nadeln. Dieselben sind sehr hygroskopisch und zerfliessen an der Luft. Die wässrige Lösung reagirt neutral.



Essigsaures Methyltelluroxyd: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[Te_2O_2]O\ .\ C_4H_3O_3$, ist wie das vorige Salz mittelst essigsauren Silberoxyds dargestellt. Es krystallisirt in wasserhellen, sehr schön ausgebildeten Würfeln, ist in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral, und hat einen höchst unangenehmen Geschmack. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verwandelt sich das Salz in ein amorphes weisses Pulver.

Von den Haloidverbindungen des Methyltellurs sind folgende untersucht. Dieselben enthalten gleich den Haloidverbindungen des Aethylselens das vieratomige Selen, sind in kaltem Wasser unlöslich oder schwer löslich und bilden sich leicht beim Vermischen der wässrigen Lösung des salpetersauren Methyltelluroxyds oder eines andern löslichen Sauerstoffsalzes mit den betreffenden Wasserstoffsäuren.

Methyltellurchlorür: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}Te_2Cl_2$. Es fällt beim Vermischen des salpetersauren Methyltelluroxyds mit Salzsäure als dicker, weisser, dem Chlorblei ähnlicher Niederschlag zu Boden. Derselbe löst sich beim Erwärmen der Flüssigkeit auf, beim Erkalten krystallisirt das Salz in langen dünnen Prismen vom Aussehen des Sublimats. Es schmilzt bei 97,5° C., erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es ist in Wasser ziemlich leicht, leichter in Alkohol löslich. Die Lösung reagirt stark sauer. Beim Verdunsten derselben setzt es sich in seideglänzenden Krystallblättchen ab. Die warme Lösung besitzt einen schwach

knoblauchartigen Geruch; doch lässt sich die Verbindung nicht mit Wasser überdestilliren.

Kaustische Alkalien und Ammoniak lösen die Verbindung leicht unter Zersetzung auf, wobei sich Chlormetall und

Methyltelluroxychlorür: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$ **Te**$_2$, OCl, bildet. Aus dem beim Verdunsten der Lösung bleibenden Rückstande zieht Alkohol das Oxychlorür aus. Dasselbe krystallisirt beim Abdampfen der alkoholischen Lösung theils in farblosen Prismen, theils in sehr schön ausgebildeten octaëdrischen Formen. Es ist auch in Wasser leicht löslich.

Methyltellurbromür: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ **Te**$_2$Br$_2$. Seine Bildung und Eigenschaften stimmen ganz mit denen des Chlorürs überein. Es krystallisirt aus heisser Lösung in glänzenden farblosen Prismen, schmilzt bei 89° C.

Methyltelluroxybromür: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ **Te**$_2$, OBr, aus dem Bromür mit Ammoniak nach dem beim Oxychlorür angegebenen Verfahren dargestellt, schiesst in schönen Krystallen an.

Methyltellurjodür: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ **Te**$_2$ J$_2$. Wird die Lösung des salpetersauren Methyltelluroxyds mit Jodwasserstoffsäure oder die des Chlorürs mit Jodkalium versetzt, so fällt das Jodür als citronengelber, bald zinnoberroth werdender Niederschlag zu Boden. Aus den warmen Flüssigkeiten scheidet sich die Verbindung sogleich roth und krystallinisch aus. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in heissem Wasser löslieh. Alkohol löst sie in reichlicher Menge mit rothgelber Farbe, und setzt sie beim Verdunsten in kleinen rothen Prismen ab, welche unter dem Mikroskop mit orangegelber Farbe durchsichtig erscheinen und auf einigen Flächen Dichroismus zeigen. Wird die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt, so fällt das Jodür als citronengelbes Pulver nieder, aber schon nach kurzer Zeit ist in der Flüssigkeit eine Bewegung wahrzunehmen, und das gelbe Pulver verwandelt sich in zinnoberrothe schimmernde Krystallblättchen. Es lässt sich nieht unzersetzt schmelzen; schon bei 130° C. bildet sich schwarzes Jodtellur.

Aethyltellur-Verbindungen.

Das Aethyltellur ist bereits Bd. I, S. 231 beschrieben. Seine Verbindungen gleichen denen des Methyltellurs in hohem Grade. Sie sind von Wöhler[1]), von Mallet[2]) und von Heeren[3]) untersucht.

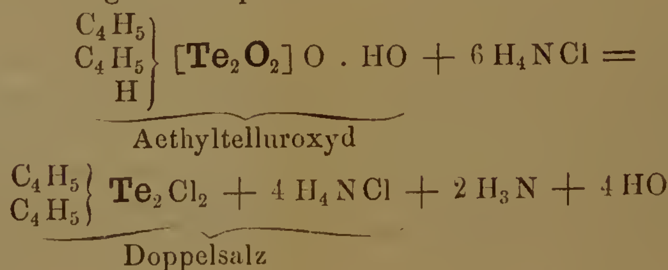
[1]) Annalen der Chemie Bd. 84, S. 69. — [2]) Daselbst Bd. 79, S. 223. — [3]) Inauguraldissertation, Göttingen 1861; auch im Chemischen Centralblatt 1861, S. 916.

Aethyltelluroxyd, wahrscheinlich: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [Te_2O_2]\,O\,.\,HO$. Die Angaben über dieses Oxyd weichen einigermaassen von einander ab. Mallet, welcher es zuerst darstellte, hat es durch Zusatz von frisch gefälltem Silberoxyd zu unter Wasser befindlichen Aethyltellurchlorür erhalten. Die nach längerer vollständiger Berührung beider Körper abfiltrirte Flüssigkeit erwies sich frei von Silber und von Chlor, sie reagirte stark alkalisch und hinterliess beim Verdunsten in gelinder Wärme das Telluräthyloxyd als farblose krystallinische Masse.

Es bildet sich nach Mallet langsam auch durch Oxydation des Aethyltellurs, besonders in alkoholischer Lösung an der Luft.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; die Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. — Salzsäure fällt daraus Telluräthylchlorür in farblosen Tropfen. — Schweflige Säure reducirt es zu Aethyltellur. — Beim Erhitzen in einer Röhre wird es zerstört unter Abscheidung von Tellur und Bildung eines übelriechenden Oeles.

Werden nicht zu verdünnte Lösungen von Telluräthyloxyd und Chlorammonium gemischt, so wird schon in der Kälte, besonders aber beim Erwärmen Ammoniak frei und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Salz in kleinen sternförmig gruppirten Krystallen, sechsseitigen rhombischen Prismen genau von der Form des Gypses ab. Dasselbe ist in heissem Wasser leichter löslich, und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus. Die Chlor- und Tellurbestimmung führen zu der Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Te_2Cl_2 + 4\,H_4NCl$. Seine Bildung ist leicht durch folgende Gleichung zu interpretiren:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [Te_2O_2]\,O\,.\,HO}_{\text{Aethyltelluroxyd}} + 6\,H_4NCl =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Te_2Cl_2 + 4\,H_4NCl}_{\text{Doppelsalz}} + 2\,H_3N + 4\,HO$$

Wöhler, welcher sich zur Darstellung des Aethyltelluroxyds statt des Aethyltellurchlorürs des Oxychlorürs bediente und dasselbe mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirte, hat die ganze Masse, da sich dieselbe nicht filtriren liess, weil das überschüssige Silberoxyd mit durchlief, im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft. Sie roch dabei stark nach Aethyltellur und wurde schwarz. Die nach Verdünnung nun klar abfiltrirte Flüssigkeit, im Wasserbade wieder zur Syrupdicke eingedampft, roch wieder nach Aethyltellur und fing plötzlich an, unter Aufbrausen ein Gas, nach Wöhler's Vermuthung Kohlensäure, zu entwickeln. Es hinterblieb zuletzt eine weisse amorphe Masse, welche beim Auflösen eine weisse Subtanz, wahrschein-

lich tellurige Säure, hinterliess. Die Lösung reagirte alkalisch. Salzsäure fällte daraus Aethyltellurchlorür. Aus Salmiak entwickelte sie Ammoniak.

Wird nach Wöhler die Lösung des schwefelsauren Aethyltelluroxyds mit heiss gesättigter Lösung von Barythydrat zersetzt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, und die Flüssigkeit zur Entfernung der freien Kohlensäure einige Zeit gelinde erwärmt, darauf filtrirt und im Wasserbade eingedampft, so riecht sie während dem beständig nach Aethyltellur, und wenn sie terpentindick geworden ist, so beginnt plötzlich eine schäumende Gasentwickelung. Diese Gasentwickelung tritt auch in der erkalteten Substanz von Neuem ein, sobald dieselbe berührt wird. — In dieser terpentindicken Masse zeigen sich allmälig Spuren von Krystallisation. Kurz nach der Darstellung braust sie mit Säuren nicht mehr auf.

Erwärmt man salpetersaures Aethyltelluroxyd oder Aethyltelluroxychlorür mit concentrirter Kalilauge, so scheidet sich Aethyltelluroxyd in farblosen, nach Aethyltellur riechenden Oeltropfen aus, die sich auf Zusatz von Wasser lösen (Wöhler).

Salpetersaures Aethyltelluroxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [Te_2O_2]\,O \;.\; NO_5$

Wird Aethyltellur in einem langhalsigen Kolben mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen, und gelinde erwärmt, so erfolgt plötzlich unter heftigem Aufbrausen von Stickoxydgas eine Reaction; weisse erstickende Nebel, die sich zum Theil an den Wänden des Gefässes in weissen Krystallnadeln (salpetersaures Aethyltelluroxyd) absetzen, werden von dem Gas mit fortgerissen, und es resultirt eine wasserhelle, farblose, saure Flüssigkeit, woraus beim Erkalten das gebildete salpetersaure Aethyltelluroxyd in schönen wohl ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems sich abscheidet. Es lässt sich durch Umkrystallisiren leicht vollends reinigen.

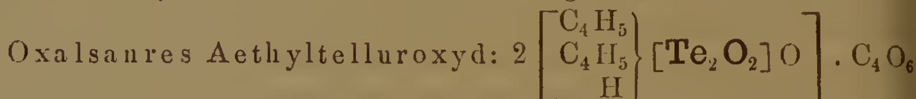
Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, die Lösung reagirt stark sauer. Verdünnte Alkalien bewirken darin keine Fällungen, concentrirte Kalilauge schlägt Aethyltelluroxyd in Oeltropfen nieder. Sein Verhalten gegen Salzsäure und schweflige Säure stimmt ganz mit dem der Methylverbindung überein.

Schwefelsaures Aethyltelluroxyd: $2\left[\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [Te_2O_2]\,O\right] \;.\; S_2O_6$, wird wie das schwefelsaure Methyltelluroxyd dargestellt, ist wie dieses in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in Gruppen kleiner farbloser Prismen. — Nach Mallet entsteht es auch durch Behandlung von Aethyltellur mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure.

Kohlensaures Aethyltelluroxyd. Leitet man in die wässrige Lösung des Aethyltelluroxyds Kohlensäuregas und bringt die Flüssig-

keit im Vacuum zur Trockne, so resultirt eine weisse, wenig krystallinische Masse, welche sich hernach nur theilweise wieder in Wasser löst (Heeren). Beim Eindampfen im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verliert das Salz seine Kohlensäure unter Aufbrausen.

In kleinen, schön ausgebildeten Krystallen hat Heeren das kohlensaure Salz durch Behandlung von Aethyltelluroxychlorür mit kohlensaurem Silberoxyd und Verdunsten der Lösung erhalten.



Oxalsaures Aethyltelluroxyd: $2\left[\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[Te_2O_2]\,O\right].C_4O_6$ (bei 100° C.), wie die entsprechende Methylverbindung dargestellt, krystallisirt in kleinen Gruppen von kurzen klaren Prismen. Es ist in Wasser schwer löslich, schmilzt beim Erhitzen, und geräth ins Kochen unter Ausgabe von viel Aethyltellur.

Cyansaures Aethyltelluroxyd. Entsteht durch Zersetzung von Aethyltelluroxychlorür mit cyansaurem Silberoxyd. Die abfiltrirte Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft blau, sie hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum eine schwarze Tellur enthaltende Masse, in welcher nur wenige Krystalle zu erkennen sind. — Versetzt man die Lösung des Oxychlorürs mit wässriger Blausäure und verdampft zur Krystallisation, so erhält man unverändertes Oxychlorür.

Ameisensaures Aethyltelluroxyd, wird wie die Methylverbindung dargestellt, krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in sehr schönen, farblosen fettglänzenden Krystallen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Essigsaures Aethyltelluroxyd, wird wie die Methylverbindung dargestellt. Es setzt sich in schönen, wasserhellen Krystallen des tesseralen Systems ab, ist in Wasser weniger löslich als in Alkohol.

Aethyltellurchlorür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Te_2,Cl_2$. Beim Vermischen von salpetersaurem Aethyltelluroxyd mit starker Salzsäure entsteht zuerst eine starke milchige Trübung von gebildetem Aethyltellurchlorür, welches sich sehr bald als farbloses schweres Oel abscheidet. Es ist in Wasser und Salzsäure etwas löslich, reagirt stark sauer, hat einen widerlichen knoblauchartigen Geruch, siedet bei sehr hoher Temperatur, und ist unzersetzt destillirbar.

Gegen Ammoniak und die fixen Alkalien verhält es sich ganz wie das Methyltellurchlorür und erzeugt

Aethyltelluroxychlorür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Te_2,OCl$. Ammoniak verwandelt das ölige Chlorür beim Uebergiessen in eine feste weisse Masse, welche sich beim Erwärmen auflöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Oxychlorür in schönen farblosen Prismen aus. Es benetzt sich schwer mit Wasser, und ist wenig darin löslich. Viel

leichter wird es von heissem Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten in besonders schönen Krystallen anschiesst.

Salzsäure bewirkt in seiner Lösnng eine Fällung von öligem Aethyltellurchlorür, verdünnte Schwefelsäure erzeugt damit ebenfalls Aethyltellurchlorür und zugleich schwefelsaures Aethyltelluroxyd, welches in Lösung bleibt.

Aethyltellurbromür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ Te_2,Br_2, scheidet sich aus dem milchigen Gemisch von salpetersaurem Aethyltelluroxyd und Bromwasserstoffsäure als blassgelbes geruchloses schweres Oel ab, von sehr hoher Siedetemperatur. Das daraus durch Ammoniak erzeugte

Aethyltelluroxybromür krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, und ist dem Oxychlorür durchaus ähnlich.

Aethyltellurjodür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ Te_2,J_2. Es fällt beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Aethyltelluroxyd, oder von Aethyltellurchlorür, -oxychlorür oder -oxybromür mit Jodwasserstoffsäure augenblicklich als schön orangegelber Niederschlag zu Boden, und bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein orangegelbes Pulver. Bei Anwendung von braun gewordener Jodwasserstoffsäure entsteht ein fast blutrother Niederschlag, welcher nach dem Schmelzen zu einer grossblättrigen schwarzrothen Masse erstarrt. Heeren vermuthet, dass diese rothe Verbindung ein mehrfach jodirtes Aethyltellurjodür sei, vielleicht ist es Aethyltellurjodid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ $[Te_2J_2]\,J_2$.

Das orangegelbe Aethyltellurjodür wird von Wasser sehr wenig gelöst. In Alkohol löst es sich mit gelbrother Farbe, und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen dünnen orangegelben Prismen.

Es schmilzt bei 50° C. zu einer schweren gelbrothen Flüssigkeit, und bildet nach dem Erkalten eine rothgelbe, undurchsichtige, sehr grossblättrig krystallinische Masse, die sich wie Glimmer sehr leicht nach einem Blätterdurchgang zerbrechen lässt. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich, giebt ein rothgelbes Oel, ein schwarzes Sublimat, und hinterlässt geschmolzenes Tellur.

Salzsäure fällt aus seiner Lösung ein Gemenge von Chlorür und Jodür als rothgelbe schwere Flüssigkeit. — Von Ammoniak wird das Jodür gelöst, und bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt

Aethyltelluroxyjodür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ Te_2,OJ, in blassgelben, durchsichtigen Prismen, dem Oxychlorür und Oxybromür isomorph, aus. Es ist in Wasser nur wenig, in Ammoniak sehr leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge von Aethyltellurchlorür und -jodür als rothgelbes schweres Liquidum. Schweflige Säure scheidet aus seiner Lösung ein leicht schmelzbares Gemenge von Aethyltellur-

jodür und Aethyltellur ab, welches beim Erkalten zu einer halbflüssigen Masse erstarrt.

Amyltellur-Verbindungen.

Das Amyltellur findet sich Bd. I, S. 1021 beschrieben. Ueber seine Verbindungen haben Wöhler und Dean[1]) folgende Beobachtungen mitgetheilt.

Mit mässig starker Salpetersäure erwärmt, verwandelt es sich rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas in ein farbloses klares schweres Oel, wahrscheinlich salpetersaures Amyltelluroxyd: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\}[Te_2O_2]O.NO_5$.

Diese Verbindung ist in viel siedendem Wasser löslich, und setzt sich, wenn man die richtige Wassermenge getroffen hat, nach einigen Tagen in dünnen rhombischen Krystalltafeln ab. War die Lösung zu concentrirt, so wird sie beim Erkalten milchig und dann scheidet sich das Salz wieder ölig ab. Das krystallisirte Salz ist luftbeständig, geruchlos, schmilzt bei 40° C., verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blauer Tellurflamme. Schweflige Säure reducirt aus seiner Lösung ein gelbrothes, übelriechendes Liquidum. — Beim Vermischen seiner Lösung mit Salzsäure fällt

Amyltellurchlorür als farb- und geruchloses, in Wasser untersinkendes, zähes klebendes Oel nieder. — Die auf gleiche Weise entstehende Bromverbindung ist ein ähnliches, blassgelbes, schweres Oel.

Das Amyltellurjodür fällt beim Vermischen des gelösten salpetersauren Salzes mit Jodwasserstoffsäure aus der anfangs entstehenden gelben Milch in dunkel gelbrothen, schweren, halbflüssigen Tropfen nieder. Es ist nicht krystallisirt erhalten. Durch Kochen mit Alkohol wird es in ein geruchloses, blassgelbes, amorphes Pulver verwandelt, welches sich mit Ammoniak zinnoberroth färbt, beim Erwärmen darin löst und beim Erkalten wieder mit zinnoberrother Farbe abscheidet.

Amyltelluroxyd wird durch Digeriren des Chlorürs mit Silberoxyd und Wasser erhalten. Wegen der zähen Beschaffenheit des Chlorürs findet die Einwirkung nur langsam Statt. Das resultirende Oxyd ist eine in Wasser lösliche, stark alkalisch reagirende Masse. Es entbindet Ammoniak aus Salmiak. Mit Salzsäure vereinigt es sich wieder zu öligem Chlorür. Wird es mit Schwefelsäure neutralisirt. und die Lösung verdunstet, so scheiden sich bei einer gewissen Concentration farblose Tropfen von zäher Consistenz ab, jedenfalls schwefelsaures Amyltelluroxyd, welche sich nach dem Erkalten allmälig in Gruppen von kleinen Prismen verwandeln. — Schweflige Säure reducirt daraus Amyltellur.

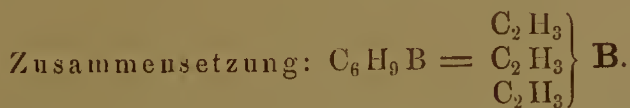
---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 97, S. 3.

Organische Borverbindungen.

Das Bor, unter allen Metalloiden das einzige, welches nur in einem einzigen Verhältnisse mit anderen Elementen sich vereinigen zu können scheint, ist zugleich dasjenige Element, von welchem weitaus die geringste Anzahl einfacher Verbindungen bekannt ist. Ganz vor Kurzem hat Frankland die Zahl der Borverbindungen durch Entdeckung der nachfolgend beschriebenen organischen borhaltigen Körper um einige höchst interessante Glieder vermehrt, in welchen das Bor ebenso wie in seinen unorganischen Verbindungen als dreiatomiges Element fungirt. Man vergleicht dieselben am Besten mit der Borsäure; die eine Reihe enthält an Stelle der drei Sauerstoffatome der Borsäure drei Atome Methyl oder Aethyl, die andere Reihe besitzt von den drei Sauerstoffatomen der Borsäure noch zwei und an Stelle des dritten Sauerstoffatoms ein Alkoholradical. Die so constituirte Aethylborsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure.

Trimethylbor.



Zusammensetzung: $C_6H_9B = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} B.$

Das Trimethylbor[1]) ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses durchsichtiges Gas von eigenthümlichem, unerträglich scharfem Geruch, greift die Schleimhaut an und reizt heftig zu Thränen. Sein specif. Gewicht beträgt 1,9108 (gef.), es enthält 4 Volumina zu 2 Vol. verdichtet:

1 Vol. Bordampf . . .	0,7532
3 Vol. Methyl	3,1095
	3,8627
	2 = 1,9313.

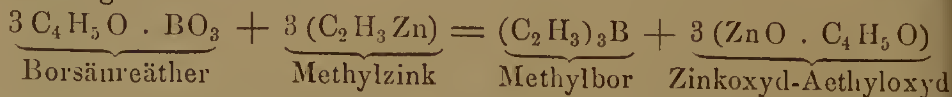
Es bleibt noch bei — 16° C. gasförmig, wird aber schon bei 10° C. unter einem Druck von 3 Atmosphären zu einer farblosen, durchsichtigen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet. Von Wasser wird es sehr wenig, in grosser Menge von Alkohol und Aether gelöst.

In Berührung mit atmosphärischer Luft entzündet es sich freiwillig und verbrennt mit glänzend grüner, stark russender Flamme. Lässt man es durch eine Röhre von $^1/_{10}$ Zoll Durchmesser in die Luft ausströmen, so bildet es ausnehmend viel Rauch. Zwei bis drei Cubikzoll, in dieser Weise verbraucht, füllen die Luft eines grossen Zimmers mit grossen, kometenartig aussehenden Flocken von kohliger Substanz. Hierbei bekleiden sich wahrscheinlich die Kohletheilchen oberflächlich mit Borsäure,

[1]) Frankland, Annalen der Chemie, Bd. 124, S. 141 ff.

welche deren vollständige Verbrennung hindert. — Wird Methylborgas rasch mit Luft oder Sauerstoff gemengt, so explodirt es mit grosser Heftigkeit.

Die Darstellung des Methylbors gelingt leicht durch Behandlung von basischem borsaurem Aethyloxyd[1]) mit Methylzink, nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{3\,C_4H_5O\,.\,BO_3}_{\text{Borsäureäther}} + \underbrace{3\,(C_2H_3Zn)}_{\text{Methylzink}} = \underbrace{(C_2H_3)_3B}_{\text{Methylbor}} + \underbrace{3\,(ZnO\,.\,C_4H_5O)}_{\text{Zinkoxyd-Aethyloxyd}}$$

dagegen nicht durch Einwirkung von Methylzink oder dessen Verbindung mit Methylnatrium auf Borsäureanhydrid, wahrscheinlich weil die Borsäure darin vollkommen unlöslich ist.

Etwa 2 Unzen Borsäureäther werden in einer kleinen, zuvor mit Kohlensäure gefüllten Flasche mit etwas mehr als dem gleichen Volumen einer ätherischen Lösung von Methylzink — von solcher Stärke, dass sie im hohen Grade selbstentzündlich ist — gemischt, die lose verkorkte Flasche wird in eiskaltes Wasser gestellt, und darin einige Stunden gelassen, bis die Einwirkung beendigt ist. Ohne diese Abkühlung würde ein Theil des Methylborgases verloren gehen, zumal die Reaction von einer 8° bis 10° C. betragenden Temperaturerhöhung begleitet ist. Die Flasche wird nun durch ein mit luftdicht eingesetztem Kork gehendes Gasleitungsrohr mit einem zweiten, von Kältemischung umgebenen leeren Gefäss, und dieses mit einer dritten, etwa $\frac{1}{2}$ Unze starker Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Flasche verbunden. Nachdem die Luft im ganzen Apparat durch Stickstoff ersetzt ist, wird das kalte Wasser, worin die das borsaure Aethyloxyd und Methylzink enthaltende Flasche eintaucht, langsam erwärmt. Das entweichende Methylborgas setzt in der ersten mit Kältemischung umgebenen Flasche fast allen Aether- und Methylzinkdampf ab, womit es noch verunreinigt ist, und wird dann von dem Ammoniak fast vollständig absorbirt. Die Ammoniakflüssigkeit bedeckt sich währenddem in zunehmender Menge mit einer leichteren Flüssigkeitsschicht, welche aus der gebildeten Verbindung von Methylbor mit

---

[1]) Zur Darstellung des Borsäureäthers hat Frankland das Bd. I, S. 993 angegebene Verfahren von Rose benutzt. Man erhält nach ihm die reichlichste Ausbeute davon, wenn man ein inniges Gemenge von 2 Thln. entwässertem Borax und 3 Thln. völlig trocknen ätherschwefelsauren Kalis, zusammen etwa 3 Pfund, in einem eisernen Destillationsgefäss (Papin'schen Digestor) auf einem Sandbad einer allmälig steigenden Temperatur aussetzt, so lange noch flüchtige Producte übergehen. Das rohe Destillat wird zur Entfernung des beigemengten Alkohols mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts geschmolzenen Chlorcalcium geschüttelt, bis dasselbe aufgelöst ist. Man erhält so zwei Flüssigkeitsschichten, die untere ist eine alkoholische Lösung von Chlorcalcium, die obere enthält das borsaure Aethyloxyd mit nur wenig Alkohol. Letztere wird decantirt und der fractionirten Destillation unterworfen. Sie beginnt bei 85° C. zu sieden; das Thermometer steigt aber rasch auf 118° C. Zwischen dieser Temperatur und 125° C. geht der grösste Theil der Flüssigkeit, reines borsaures Aethyloxyd, über.

Die in der Retorte zurückbleibende dicke ölige Flüssigkeit hält Frankland für einen weniger Aethyloxyd enthaltenden Borsäureäther.

Ammoniak besteht. — Der Rückstand in der Entwickelungsflasche erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Um das Methylbor aus der Ammoniakverbindung rein abzuscheiden, verfährt man auf folgende Weise. Die die Ammoniakflüssigkeit enthaltende Flasche wird mit einer unter die Oberfläche der Flüssigkeit mündenden Trichterröhre versehen, und zugleich mit einem concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Liebig'schen Kugelapparat verbunden, aus welchem das von Ammoniak befreite reine Gas mittelst einer Gasleitungsröhre in eine mit Quecksilber gefüllte Glasglocke eintritt. Aus der Ammoniakverbindung wird das Methylborgas, nachdem der Apparat, um Selbstentzündung und Explosionen zu vermeiden, mit Stickgas gefüllt ist, durch Eingiessen von verdünnter Schwefelsäure in das Trichterrohr unter häufigem Schütteln des Gefässes frei gemacht. Gasentwickelung tritt hierbei erst dann ein, nachdem das überschüssige Ammoniak durch die Schwefelsäure ganz neutralisirt ist. Sie erfolgt dann sehr reichlich, und kann durch zeitweisen Zusatz von ein paar Tropfen Säure in passender Stärke leicht unterhalten werden. Man fängt das Gas als rein auf, wenn eine Probe davon ohne Rückstand von Ammoniak gelöst wird. So bereitet, besitzt es die oben angegebenen Eigenschaften.

Verwandlungen des Trimethylbors. Tritt das Methylborgas sehr langsam aus einer Glasröhre in die Luft, so brennt es nicht, wie bei grösserer Schnelligkeit des Ausströmens, mit grüner heisser Flamme, sondern mit einer im Dunkeln, nicht aber im Tageslichte sichtbaren leckenden blauen Flamme, deren Temperatur so niedrig ist, dass man ohne grosse Unbequemlichkeit den Finger längere Zeit in dieselbe halten kann. Hierbei erfolgt eine nur theilweise Oxydation, die Producte besitzen ganz den eigenthümlich scharfen Geruch des Methylbors.

Stickoxyd und Jod wirken nicht auf Methylbor ein, wenig auch eine Lösung von saurem chromsaurem Kali, nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erfolgt sofort eine Reduction der Chromsäure.

Lässt man zu Chlor über Wasser Methylborgas treten, so verbrennt jede Blase explosionsartig mit glänzender Lichterscheinung und unter Ausscheidung von Kohlenstoff.

Verbindungen des Methylbors. Das Methylbor vereinigt sich nicht mit Säuren, selbst concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein. Auch Jodwasserstoffsäuregas verändert es nicht. Dagegen vereinigt es sich leicht mit den Alkalien, den alkalischen Erden und mit Ammoniakgas; es verhält sich ihnen gegenüber ganz wie eine schwache Wasserstoffsäure.

Trimethylbor-Kali: KO . $(C_2H_3)_3B$. Wässrige Kalilauge absorbirt Methylbor mit grosser Begierde. Die Lösung trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse ein, welche kaum Spuren von Krystallisation erkennen lässt. Man stellt dieses Salz besser aus Methylbor-Ammoniak dar durch Behandlung desselben mit weniger alkoholischer Kalilauge, als zur Zersetzung nothwendig ist.

Beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure verflüchtigt sich der Ueberschuss der Ammoniakverbindung, und wird durch die Schwefelsäure unter Freiwerden von Methylbor zersetzt. Auch die so in einer Atmosphäre von Methylbor zur Trockne gebrachte Kaliverbindung war nicht rein. Die Analyse ergab einen Ueberschuss von 2,3 Procent Kali und 11,5 Procent zu wenig Methylbor. Dem Aussehen nach enthielt sie Wasser, welches sich nicht ohne Zersetzung austreiben liess.

Das Methylbor wird auch durch wässriges einfach-kohlensaures Kali unter Bildung von Methylbor-Kali und zweifach-kohlensaurem Salz absorbirt.

Durch Säuren wird Methylbor-Kali sehr leicht wieder zersetzt, selbst Kohlensäure vermag bei Anwesenheit von Wasser diese Zersetzung zu bewirken. Lässt man wässriges Methylbor-Kali zu Kohlensäure aufsteigen, welche über Quecksilber abgesperrt ist, so findet sich an Stelle der Kohlensäure bald reines Methylborgas.

Die Verbindungen des Methylbors mit Natron, Kalk und Baryt sind der Kaliverbindung ähnlich, sie entstehen durch Absorption des Methylbors von Natronlauge, Kalk- und Barytwasser. Sie sind leicht löslich in Wasser und reagiren alkalisch.

In jenen Verbindungen hat das Methylbor fast ganz seine Affinität gegen Sauerstoff verloren. Indessen zeigt sich doch, wenn man sie mit einem gemessenen Volumen Sauerstoff über Quecksilber einige Tage stehen lässt, das Sauerstoffvolumen merklich vermindert.

Methylbor-Ammoniak: $H_3N . (C_2H_3)_3B$. Wird trocknes Ammoniak mit dem gleichen Volumen trocknen Methylborgas gemischt, so verschwinden beide augenblicklich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und vereinigen sich zu Methylbor-Ammoniak, einer weissen flüchtigen krystallinischen Verbindung. Man gewinnt dieselbe leicht auch durch Einleiten von Methylborgas in wässriges Ammoniak. Die hierbei sich bildende, oben aufschwimmende Schicht erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Aether gewinnt man die Verbindung in prächtigen, baumartig verwachsenen Krystallen.

Das Methylbor-Ammoniak hat einen kaustischen bittern Geschmack und eigenthümlichen Geruch, in welchem sich der des Ammoniaks und des Methylbors wieder erkennen lassen. Es schmilzt bei 56° C., siedet bei etwa 110° C. In einem Strome von Kohlensäuregas mässig erwärmt, sublimirt es in prächtigen, baumartig verwachsenen Krystallen. Auch beim Stehen an der Luft verflüchtigt es sich ziemlich rasch. — Seine Dampfdichte ist gleich 1,258 gefunden, sein Dampf enthält demnach 1 Vol. Methylborgas und 1 Vol Ammoniakgas zu einem Volumen verdichtet:

1 Vol. Methylborgas . . .	1,9314
1 Vol. Ammoniakgas . . .	0,5873
	2,5187

$$\frac{2,5187}{2} = 1,2593.$$

Es ist fraglich, ob bei der Temperatur von circa 130° C., bei welcher die Messung des Dampfvolumens vorgenommen wurde, die Verbindung nicht eine Spaltung erleidet. Hierüber von Frankland angestellte Versuche haben zu keinem sichern Resultate geführt.

Das Methylbor-Ammoniak absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine wahrnehmbare Menge Sauerstoff. Wird es aber an der Luft erhitzt, so entzündet es sich schon unterhalb 100° C. Auch sein Dampf ist sehr entzündlich. Wenn aus dem die Verbindung enthaltenden Recipienten der Luftpumpe die Luft ausgepumpt wird, so treten in den Cylindern der Pumpe oft Explosionen des Gemisches von Luft und Methylbor-Ammoniakdampf ein, in Folge der Temperaturerhöhung nach dem Niederdrücken der Kolben, wenn die Luftverdünnung weit vorgeschritten ist.

Durch Säuren wird das Methylbor-Ammoniak unter Freiwerden von Methylbor leicht zersetzt.

Wie von Ammoniak wird das Methylbor auch vom Anilin mit grosser Begierde absorbirt, und aus dieser Verbindung durch Säuren wieder frei gemacht.

Phosphorwasserstoff und Methylbor wirken nicht auf einander ein. Ein Gemisch gleicher Volumina beider Gase entzündet sich von selbst und brennt mit gelblich weisser Flamme, worin eine grüne Färbung nicht mehr wahrnehmbar ist.

Triäthylbor[1].

Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}B = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} B$. — Die Bildungsweise und die chemischen Eigenschaften des Aethylbors stimmen mit denen des Methylbors nahe überein. Eine grössere Verschiedenheit zeigen sie in einigen physikalischen Eigenschaften. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch. Sein Dampf wirkt heftig reizend auf die Schleimhäute und bewirkt reichliches Thränen der Augen. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,696 bei 23° C. Seine Dampfdichte ist gleich 3,4 gefunden, was einer Condensation von 4 Volumen auf 2 Volumen entspricht. Es siedet bei 95° C., ist unlöslich in Wasser, und wird bei längerer Berührung mit demselben nur sehr langsam zersetzt. — An die Luft gebracht, entzündet es sich von selbst, und verbrennt mit schön grüner, etwas russender Flamme.

Zur Darstellung des Aethylbors giebt Frankland folgende Vorschrift. Man bringt einige Unzen basisches borsaures Aethyloxyd (vergl. S. 890) in einen geräumigen, mit doppelt durchbohrtem Kork verschlos-

---

1) Frankland und Duppa, Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 319.
2) Frankland, daselbst Bd. 124, S. 129 ff.

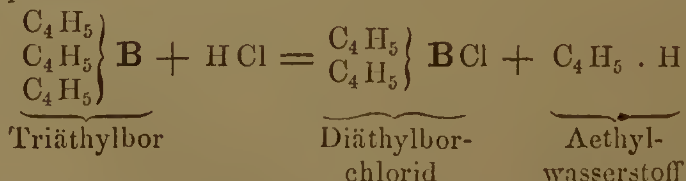
senen Kolben. Durch die eine Oeffnung des Korkes geht ein bis in den Borsäureäther hinabreichendes Thermometer, durch die andere eine kurze, an beiden Enden offene Glasröhre von 1/4 Zoll Durchmesser. Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, bringt man reines Aethylzink mittelst einer Pipette durch die kurze Glasröhre portionenweise zu dem Borsäureäther, und lässt die nach dem Zusatz von Aethylzink jedesmal erfolgende Temperaturerhöhung sich ausgleichen, ehe man eine neue Portion davon einträgt, bis zuletzt eine solche Temperaturerhöhung nicht mehr hervorgebracht wird. Da das neben Aethylbor nach der S. 890 gegebenen Gleichung entstehende Zinkäthylat mit Aethylzink in chemische Verbindung tritt, so ist zu obiger Zersetzung eine verhältnissmässig sehr grosse Menge Aethylzink erforderlich.

Die in dem Kolben enthaltene Flüssigkeit, im Oelbade destillirt, beginnt bei 94° C. zu sieden; zwischen dieser Temperatur und 140° C., wo die Destillation beendet werden muss, geht eine beträchtliche Menge einer farblosen Flüssigkeit über. Die zurückbleibende aus Zinkäthylat und Aethylzink bestehende Masse erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Verbindung. Bei der Rectification des Destillats gehen bei 95° C., nachdem das bei 70° C. bis 94° C. Ueberdestillirte entfernt ist, etwa zwei Drittheile des Ganzen über. Dieses bei nochmaliger Destillation constant bei 95° C. siedende Product ist reines Aethylbor.

Verwandlungen des Aethylbors. Es wurde schon erwähnt, dass das Aethylbor sich an der Luft von selbst entzündet; mit reinem Sauerstoff gemengt explodirt es. Wenn sein Dampf mit Luft in Berührung kommt, so bildet er schwach bläulich weisse Dämpfe, die, wie man im Dunkeln erkennt, von einer leckenden blauen Flamme ausgehen.

Jod wirkt selbst bei 100° C. kaum darauf ein. — Auf concentrirter Salpetersäure schwimmt es mehrere Minuten lang ohne Veränderung, aber plötzlich tritt lebhafte Einwirkung ein, und Krystalle von Borsäure scheiden sich aus.

Mit starker Chlorwasserstoffsäure über Quecksilber auf 99° C. erhitzt, erleidet es langsam Zersetzung unter Entwickelung von viel Aethylwasserstoff, dessen Menge genau so viel beträgt, wie die folgende Gleichung ausspricht:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} B}_{\text{Triäthylbor}} + HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} BCl}_{\text{Diäthylborchlorid}} + \underbrace{C_4H_5 \,.\, H}_{\text{Aethylwasserstoff}}$$

Diese Zersetzung erfolgt so langsam, dass es Frankland nicht gelang, eine zur weiteren Untersuchung des Diäthylborchlorids genügende Menge darzustellen.

Starke wässrige Fluorwasserstoffsäure übt in der Kälte keine Einwirkung auf Aethylbor aus. Auch concentrirte Schwefelsäure lässt sie, selbst nach vierstündigem Erhitzen auf 99° C. fast ganz unverändert.

In ähnlicher Weise wie durch Salzsäure, aber äusserst langsam, wird das Aethylbor durch Wasser zersetzt, wenn man es damit auf 99° C. erhitzt.

Aethylbor-Ammoniak: $H_3N\ .\ (C_4H_5)_3B$. Aethylbor verhält sich gegen Ammoniak gerade so wie Methylbor. Am Besten stellt man die Verbindung so dar, dass man mehrere Gramme Aethylbor in eine kleine mit Stickgas gefüllte und mit Eis umgebene Flasche bringt, und dann so lange einen Strom von trocknem Ammoniakgas einleitet, als dasselbe noch absorbirt wird. Man lässt das Product zur Austreibung des überschüssigen Ammoniaks 24 Stunden lang im Vacuum über Schwefelsäure stehen. Die Verbindung ist nicht krystallinisch wie das Methylbor-Ammoniak, sondern eine ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und alkalischer Reaction.

Kohlensäure wirkt selbst bei Gegenwart von Wasser nicht darauf ein, aber andere Säuren machen sofort Aethylbor daraus frei. — Beim Verweilen an der Luft findet selbst im Verlauf mehrerer Stunden kaum eine merkliche Absorption von Sauerstoff Statt.

Monoäthylborsäure[1]).

Zusammensetzung: $(C_4H_5)BO_2\ .\ 2HO$. — Lässt man Aethylbor in einer Flasche sich allmälig oxydiren, erst durch Zutritt von trockner Luft und dann von trocknem Sauerstoffgas, so wird es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 125° C. siedet, aber unter dem gewöhnlichen Luftdruck sich nicht ohne theilweise Zersetzung destilliren lässt. Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft dieselbe in einem Strome von trocknem Kohlensäuregas ohne Rückstand. Auch im luftleeren Raume ist sie unzersetzt destillirbar. Dieses Product ist

Monoäthylborsaures Aethyloxyd: $2C_4H_5O\ .\ (C_4H_5)BO_2$. In Berührung mit Wasser erleidet es augenblicklich Zersetzung unter Bildung von Alkohol und Monoäthylborsäure, welche beide in Lösung gehen. Durch Schütteln dieser Lösung mit Aether und Verdampfen der abgehobenen ätherischen Flüssigkeit im Strome von trocknem Kohlensäuregas gewinnt man die Monoäthylborsäure als weisse, sehr flüchtige, krystallinische Substanz von obiger Zusammensetzung.

Sie besitzt einen angenehm ätherartigen Geruch und intensiv süssen Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Der Luft ausgesetzt, verdunstet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter partieller Zersetzung und mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes von Borsäure. In einem Strom von trockner Kohlensäure lässt sie sich bei 40° C. unzersetzt sublimiren und verdichtet sich zu prächtigen, dem

[1]) Frankland und Duppa a. a. O. — Frankland a. a. O.

Naphtalin ähnlichen Krystallblättern. Sie schmilzt bei mässigem Erwärmen und siedet bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Ihr Dampf schmeckt intensiv süss.

Die sauren Eigenschaften der Monoäthylborsäure sind sehr schwach. Sie röthet zwar Lackmuspapier, aber es ist nicht gelungen, sie mit Basen zu bestimmten Verbindungen zu vereinigen. Wenn man erwägt, das die Borsäure an und für sich schon eine sehr schwache Säure ist, und in welchem Grade die sauren Eigenschaften der Säuren mit dem Eintritt von Alkoholradicalen für Sauerstoff abnehmen, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die Aethylborsäure ein so geringes Maass von sauren Eigenschaften besitzt.

Aethylsilicium.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)_3$ Si. Nach Friedel und Crafts[1]), welche diese Verbindung beschrieben haben, wirkt Chlorsilicium bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Aethylzink ein. Erhitzt man aber ein Gemisch beider Substanzen, in welchem Chlor und Zink zu gleichen Aequivalenten enthalten sind, in einer zugeschmolzenen Röhre, so beginnt bei 140° C. eine Reaction, welche nach dreistündigem Erhitzen auf 160° C. vollendet ist. Beim Oeffnen der Röhre entweicht eine beträchtliche Menge eines mit wenig leuchtender Flamme brennenden Gases. Der Rückstand enthält einen sehr flüchtigen, mit hell leuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoff, eine erhebliche Menge Chlorsilicium und eine zwischen 152° und 154° C. siedende Flüssigkeit, nebst Chlorzink, dem metallisches Zink beigemengt ist.

Jenes bei etwa 153° C. siedende Product ist Aethylsilicium. Durch Waschen mit Wasser von noch etwas beigemengtem Chlorsilicium befreit und durch Rectification gereinigt, hat es folgende Eigenschaften.

Es ist eine vollkommen farblose, in Wasser unlösliche, darauf schwimmende flüchtige Flüssigkeit von angegebener Siedetemperatur, brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauchs von Kieselsäure. Seine Dampfdichte ist gleich 5,13 gefunden. Concentrirte Kalilauge und gewöhnliche Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Das Atomgewicht des Siliciums ist in diesem Lehrbuch gleich 21,2 angenommen, und demgemäss die Kieselsäure nach der Formel: SiO_3 zusammengesetzt betrachtet. Mehrere in der Neuzeit gesammelte Erfahrungen unterstützen die Annahme, dass das Silicium ein geringeres Atomgewicht, nämlich 14,2, habe und dass die Kieselsäure aus 1 At. Silicium und 2 At. Sauerstoff oder wohl richtiger aus 2 At. Silicium und 4 At. Sauerstoff bestehe. Nach dieser letzten Betrachtungsweise würde die Kieselsäure eine der Kohlensäure C_2O_4 ähnliche Zusammensetzung

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 127, S. 31.

haben, und nur in sofern darin von ihr abweichen, als jene die vier Atome Sauerstoff gleichwerthig enthält und darum eine vierbasische Säure ist, die Kohlensäure dagegen bloss zwei die Basicität bedingende extraradicale Sauerstoffatome besitzt.

Friedel und Crafts, gestützt auf neue von ihnen gemachte Beobachtungen, legen dem Silicium ebenfalls jenes niedere Atomgewicht bei, und betrachten das Aethylsilicium nach der Formel: $(C_4H_5)_4\,\mathbf{Si}_2$ zusammengesetzt. Dasselbe würde dann dem vierfach äthylirten Grubengas: $(C_4H_5)_4\,\mathbf{C}_2$ aus der Kohlenstoffreihe entsprechen.

Organometalle.

Die Alkoholradicale verbinden sich wie mit den Metalloïden, so auch mit den Metallen, und befriedigen deren Sättigungscapacität in gleicher Weise, wie Sauerstoff, Chlor, Schwefel und andere negative Elemente. Das dreiatomige Wismuth z. B. kann, nachdem es sich mit drei Atomen Aethyl vereinigt hat, weder Aethyl, noch Sauerstoff oder Chlor mehr aufnehmen, und das Monoäthylwismuth vermag aus gleichem Grunde nur noch zwei Atome Sauerstoff und Chlor zu binden.

Von den ziemlich zahlreichen Organometallen wurde zuerst das Aethylzink und zwar von Frankland im Jahre 1849 in Marburg entdeckt. Es ist von allen am vielseitigsten studirt und verdient um so mehr an die Spitze gestellt zu werden, als wir uns seiner zur Darstellung vieler anderen Organometalle bedienen.

Organische Zinkverbindungen.

Da das Zink ein einatomiges Element ist, und, wie es scheint, nur in einem einzigen Verhältnisse mit anderen einatomigen Elementen sich zu verbinden vermag, so kann es auch von den Alkoholradicalen immer nur ein Atom aufnehmen; die resultirenden Verbindungen sind trotz ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff und den Haloiden nicht mehr fähig, unverändert damit sich zu verbinden. Man glaubte anfangs, dass bei der Oxydation des Aethylzinks an der Luft ein Aethylzinkoxyd entstehe, allein Frankland hat später gezeigt, dass das entstehende Oxyd nicht mehr Aethylzink, sondern Aethyl und Zink jedes für sich, mit Sauerstoff verbunden, d. h. Zinkäthylat, enthält.

Die an und für sich schon grosse Affinität des Zinks zum Sauerstoff nimmt durch die Vereinigung mit den positiven Alkoholradicalen in dem Grade zu, dass sich das Aethyl- und Methylzink in Berührung mit atmosphärischer Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur entzünden, und dass auch das weniger flüchtige Amylzink in Folge von Oxydation an der Luft weisse Dämpfe verbreitet. Diese leichte Oxydirbarkeit der genannten Verbindungen erheischt bei ihrer Darstellung und weiteren

Behandlung besondere Vorsichtsmaassregeln, die sich betreffenden Orts angegeben finden.

Aethylzink.

Zinkäthyl. — Ist im Jahr 1849 von Frankland[1]) entdeckt.

Zusammensetzung: C_4H_5Zn. Einige Chemiker verdoppeln die Formel und betrachten das Aethylzink aus 2 At. Aethyl mit 2 At. Zink zusammengesetzt, doch scheint mir zur Zeit kein triftiger Grund diese Ansicht zu unterstützen.

Das Aethylzink[2]) ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, an der Luft stark rauchende und sich von selbst entzündende Flüssigkeit von eigenthümlichem, wenig angenehmen Geruch, mit Aether leicht und ohne Zersetzung mischbar. Es hat 1,182 specif. Gewicht bei 18° C., bleibt bei — 22° C. noch flüssig, siedet bei 118° C. und lässt sich bei völligem Abschluss der Luft unverändert überdestilliren. Die Dampfdichte hat Frankland gleich 4,259 gefunden.

Seine Darstellung geschieht hauptsächlich durch Erhitzen von metallischem Zink oder Zinknatrium mit Jodäthyl. Es sind dafür verschiedene Verfahrungsweisen[3]) in Vorschlag gebracht, von denen das von Frankland mit Benutzung seines Digestors angegebene Verfahren besonders dann den Vorzug verdienen möchte, wenn dem Product Aether beigemengt sein darf. Will man dagegen gleich reines Aethylzink erzielen, so ist die von Rieth und Beilstein vorgeschlagene Darstellungsmethode um so mehr zu empfehlen, als sie in kurzer Zeit grosse Mengen reines Aethylzink liefert.

Rieth und Beilstein stellen das Aethylzink aus Zinknatrium und Jodäthyl dar; sie bereiten dazu das Zinknatrium auf folgende Weise. Eine gewogene Menge Zink (nicht granulirtes, sondern feste Stücke oder Zinkblech) wird in einem eisernen Tiegel bis zum lebhaften Destilliren erhitzt, und dann Natrium ($^1/_4$ vom Gewicht des angewandten Zinks) eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaction wird die geschmolzene Masse umgerührt, der Tiegel aus dem Feuer genommen, und die etwas abgekühlte geschmolzene Masse in einen hessischen Tiegel gegossen, welcher zum Schutz in einen grösseren Tiegel gestellt ist. Den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln kann man mit Sand ausfüllen. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen, und die die Legirung bedeckende Natriumschicht mit einem Messer abgeschnitten. Die Legirung wird dann zur Entfernung der letzten Spuren freien Na-

---

1) Annalen der Chemie Bd. 71, S. 214.

2) Frankland, Annalen der Chemie Bd. 95, S. 39.

3) Frankland, Annalen der Chemie Bd. 71, S. 214; Bd. 85, S. 360 und Bd. 95, S. 39. — Freund, daselbst Bd. 118, S. 3. — Pebal, daselbst Bd. 118, S. 22 und Bd. 121, S. 105. — Rieth und Beilstein, daselbst Bd. 123, S. 245 und Bd. 126, S. 248.

triums in Wasser geworfen, hernach mit Fliesspapier abgetrocknet und zum Gebrauch in einem eisernen Mörser gepulvert.

Die gepulverte Legirung wird in einem Kölbchen mit dem gleichen Gewicht reinen Jodäthyls [1]) übergossen. Das Kölbchen ist mit einem sehr gut schliessenden, doppelt durchbohrten Kork verschlossen, und communicirt durch luftdicht eingesetzte Glasröhren einerseits mit einem Kohlensäureentwickelungs-Apparate, andererseits mit dem unteren Ende eines Kühlrohres, dessen oberes Ende durch eine eingesetzte gebogene, in Quecksilber tauchende Röhre verschlossen ist.

Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, wird das die Kohlensäure zuführende Rohr verschlossen und das Kölbchen mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt; hierbei vereinigen sich das Zinknatrium und Jodäthyl allmälig zu einer festen krystallinischen Verbindung von Aethylzink theils mit Jodzink, theils mit Jodnatrium Wenn der ganze Kolbeninhalt erstarrt ist, lässt man erkalten, zieht darauf das Kölbchen von dem Korke ab, und vertauscht es mit einem anderen leeren Gefäss von gleicher Halsweite. Nachdem man auch das in das obere Ende des Kühlrohres eingesetzte Glasrohr durch eine kurze knieförmig gebogene Röhre ersetzt hat, wird der ganze Apparat von unten wie zuvor wieder mit Kohlensäure gefüllt, und dann das die Aethylzinkverbindung enthaltende Kölbchen mittelst eines gut schliessenden einfach durchbohrten Korkes, in welchen das kurze Knierohr eingesetzt ist, mit dem oberen Ende des Kühlrohres luftdicht verbunden. Durch Erhitzen des Kölbchens im Oelbade, dessen Temperatur man zuletzt bis 180° C. steigen lässt, destillirt reines Aethylzink in die vorgelegte Flasche über. Die Ausbeute entspricht ziemlich genau der aus dem Gewicht des angewandten Jodäthyls berechneten Menge.

Man verschliesst die Flasche am besten mit einem Kork, durch welchen eine nicht zu enge, oben zu einer zugeschmolzenen Spitze ausgezogene Glasröhre eben hindurch geht. Will man später von dem

---

[1]) Zur Darstellung von Jodäthyl existiren zahlreiche Vorschriften; auch Rieth und Beilstein (Annalen der Chemie Bd. 126, S. 250) geben dazu bei Gelegenheit ihrer Vorschrift zur Bereitung des Aethylzinks ein modificirtes Verfahren an, welches sie für das zweckmässigste halten. Sie benutzen dazu rothen Phosphor; die Mischung von Jod, Alkohol und Phosphor muss vor der Destillation 24 Stunden ruhig stehen.

Nach meinen Erfahrungen ist das Bd. I. S. 999 beschriebene Verfahren Lautemann's jedem andern schon deshalb vorzuziehen, weil es in kürzester Zeit grosse Mengen Jodäthyl fast genau in der berechneten Menge darzustellen erlaubt; das rohe farblose alkoholhaltige Destillat, worin sich immer etwas Phosphor aufgelöst befindet, wird unmittelbar mit fein gepulvertem Jod so lange versetzt, bis die Flüssigkeit nach wiederholtem Schütteln von freiem Jod schwach gefärbt erscheint. Die Mischung wird hierauf mit verdünnter Natronlauge und Wasser gemischt, das sich bald absetzende schwere Jodäthyl noch zweimal mit Wasser geschüttelt, darauf mit Chlorcalcium versetzt und rectificirt. Ich habe auf diese Weise stets in wenigen Stunden mehrere Pfunde reines, bloss noch zu entwässerndes Jodäthyl erhalten.

Aethylzink in ein anderes, natürlich zuvor mit Kohlensäure gefülltes Gefäss übergiessen, so bricht man die äusserste Spitze der Glasröhre ab, kehrt die Flasche um und lässt durch Erwärmen derselben eine beliebige Menge der Flüssigkeit ausfliessen. Die offene Spitze lässt sich hernach trotz der Ablagerung von Zinkoxyd und metallischem Zink wieder zuschmelzen.

Beilstein[1]) hat obiges Verfahren neuerdings noch bedeutend vereinfacht, nämlich dadurch dass er das Zinknatrium zum grossen Theile durch Zinkdrehspäne ersetzt. Man übergiesst bei sonst gleicher Herstellung des Apparates in dem mit dem unteren Ende des Kühlrohrs zu verbindenden Kölbchen über Schwefelsäure getrocknete Zinkdrehspäne mit Jodäthyl und fügt dem Gemisch einige Gramme Zinknatrium hinzu. Die Reaction verläuft beim nachherigen Erhitzen fast noch leichter, als bei Anwendung von Zinknatrium allein, und die Ausbeute entspricht fast genau der berechneten Menge.

Frankland's Darstellungsmethode des Aethylzinks besteht darin, dass man ein Gemisch gleicher Volumina von Jodäthyl und reinem Aether[2]) mit überschüssigem fein granulirtem Zink in einem luftdicht verschlossenen Gefässe mehrere Stunden lang auf etwa 120° C. erhitzt. Die Zersetzung erfolgt schon bei 100° C., wird aber durch stärkeres Erhitzen auf 120° C. rascher beendet. Das Erhitzen kann in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre geschehen; vortheilhafter bedient man sich dazu des Frankland'schen Digestors.

Fig. 6.

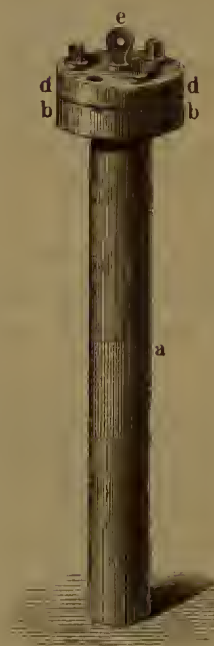
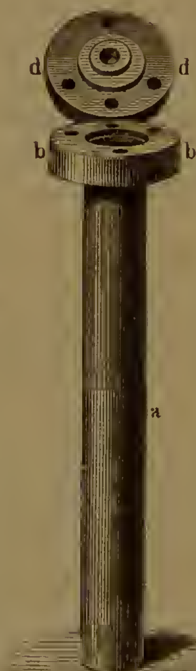


Fig. 7.



Dieser Apparat, Fig. 6 und 7 besteht aus einer kupfernen Röhre *a* von 19 Zoll Länge, $1^1/_3$ Zoll innerem Durchmesser und

[1]) Privatmittheilung.

[2]) Der Aether, welcher selbst nicht vom Aethylzink verändert wird, noch sich damit verbindet, aber dasselbe leicht löst, verhindert vollständig die Bildung gasförmiger Zersetzungsproducte, welche ohne die Beimischung desselben stets auftreten. Da der Aether bedeutend flüchtiger ist, als das Aethylzink, so lassen sich diese beiden Flüssigkeiten hernach durch fractionirte Destillation leicht trennen.

$^1/_2$ Zoll Wandstärke. Dieselbe ist aus einem Stück Kupfer angefertigt und unten durch ein eingeschraubtes Stück Metall verchlossen. Das obere offene Ende trägt einen angeschraubten, 1 Zoll dicken eisernen Kopf *bb* von $4^1/_2$ Zoll äusserem Durchmesser. Dieser Behälter ist durch einen eisernen Deckel *dd* verschliessbar, welcher dieselben Dimensionen hat wie der Kopf, auf welchen er aufgepasst ist. Dieser Deckel besitzt unten einen um $^1/_4$ Zoll hervorstehenden kreisförmigen Vorsprung vom Durchmesser der kupfernen Röhre, auf welche derselbe, durch den eisernen Kopf hindurch gehend, ziemlich gut passt. Der luftdichte Verschluss der Röhre wird dadurch bewirkt, dass man in die Vertiefung des eisernen Kopfes auf das obere Ende der kupfernen Röhre einen starken Bleiring legt, dann den eisernen Deckel aufsetzt, dessen weiterer Vorsprung nun auf den Bleiring zu liegen kommt, und mittelst dreier starker Schrauben von je $^1/_2$ Zoll Durchmesser, die in den Kopf eingreifen, beide Theile stark gegen einander presst.

Der Deckel hat in der Mitte noch eine $^1/_2$ Zoll weite mit Schraubengang versehene Oeffnung, welche durch die oberhalb des Gewindes mit einem übergreifenden Rand versehene Schraube *e* mittelst zwischengelegten kleinen Bleirings ebenfalls luftdicht zu verschliessen ist. Diese Oeffnung dient theils zum Füllen des Apparats mit Jodäthyl, theils zum Herauslassen der gebildeten Gase, und hernach zum Einsetzen des Destillationsrohres.

Zur Aufnahme des Digestors beim Erhitzen dient ein cylindrisches kupfernes Oelbad von 21 Zoll Höhe und $4^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser. Auf den oberen Rand dieses Oelbades ist ein starker kupferner Ring platt aufgelöthet von $6^1/_2$ Zoll äusserem und $3^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser, auf welchem in einem passend angebrachten Falz der Kopf des Digestors fest ruht.

Dieses Oelbad wird in einem, dazu besonders herzurichtenden Gasofen, Fig. 8 und 9 (a. f. S.), erhitzt. Letzterer besteht aus einem von drei starken Eisenstäben gebildeten Gestell von etwa 24 Zoll Höhe. Die Eisenstäbe sind oben durch einen horizontal aufgenieteten, starken eisernen Ring von $7^1/_2$ Zoll äusserem und $4^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser, tiefer unten durch einen zweiten darum gelegten Ring *xx*, Fig. 9, zusammengehalten. Die unteren auswärts gebogenen Enden bilden die Füsse des Ofens. Dieses Gestell umschliesst einen Cylinder von Eisenblech von 24 Zoll Höhe und $6^1/_2$ Zoll Durchmesser. Ueber das Ganze wird, um die Wärmestrahlung zu vermindern, noch ein aus polirtem Weissblech angefertigter Mantel *pppp* von $7^1/_2$ Zoll Durchmesser und gleicher Höhe wie der innere Cylinder geschoben. Derselbe ist oben mit einem einwärts gebogenen schmalen Rand versehen, welcher sich auf den eisernen Ring des Gestelles auflegt, so dass der Ofen oben ganz geschlossen ist. Beide, der innere Cylinder von Eisenblech und der äussere Mantel, sind oben seitlich mit mehreren einander correspondirenden Löchern versehen, um den Verbrennungsproducten einen Ausweg zu gestatten.

Die beiden Cylinder ruhen unten auf einem an das Gestell befestigten runden Boden von starkem Eisenblech, welcher in der Mitte einen kreis-

Fig. 8.



Fig. 9.



förmigen, 2 Zoll im Durchmesser haltenden Ausschnitt hat. Unter diesen Ausschnitt wird eine Bunsen'sche Lampe, zuerst am besten ein Dreibrenner, hernach wenn die Temperatur nicht weiter steigen, sondern bloss regulirt werden soll, eine einfache Lampe gestellt. Um die Temperatur des Oelbades zu messen, ist im Kopf und Deckel des Digestors noch eine vierte runde Oeffnung angebracht, durch welche ein Thermometer bis in das Oel des Oelbades herabgesenkt wird.

Mit diesem Apparate wird das Aethylzink auf folgende Weise dargestellt. Man füllt den Digestor fast ganz (bis auf etwa 2 Zoll) mit fein granulirtem Zink — welches man zu diesem Zwecke am besten dadurch bereitet, dass man das geschmolzene Zink in dünnem Strahle etwa 20 Fuss hoch in einen Behälter mit kalten Wasser herabfallen lässt — legt alsdann in den Kopf den Bleiring ein, und befestigt darauf den Deckel möglichst luftdicht durch starkes Anziehen der drei Schrauben mittelst eines starken Schraubenschlüssels. Man erhitzt nun im Oelbade eine halbe Stunde lang auf 150° C., um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen. Während dessen bleibt die in der Mitte des Deckels befindliche Oeffnung unverschlossen; um die Feuchtigkeit möglichst vollkommen auszutreiben ist es zweckmässig, durch diese ein Gasleitungsrohr einzusetzen und während des Erhitzens noch trockne Luft oder Kohlensäure einzuleiten, worauf dann auch diese Oeffnung durch die Schraube mit untergelegtem Bleiring verschlossen wird.

Nachdem der Apparat vollständig wieder erkaltet ist, wird die mittlere Schraube herausgenommen, und durch diese Oeffnung mittelst eines langhalsigen Trichters eine Mischung von etwa 4 Unzen reines Jodäthyl und dem gleichen Volumen alkohol- und wasserfreiem Aether in den Digestor rasch eingegossen, worauf man die Schraube wieder fest einsetzt. Um das Jodäthyl und den Aether vollkommen zu entwässern, muss man, nachdem beide zuvor nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt sind, in das Gemisch derselben noch einige Gramme durch Verbrennen von Phosphor frisch bereiteter wasserfreier Phosphorsäure eintragen, und dasselbe unter wiederholtem Umschütteln einige Zeit damit in Berührung lassen. Die Phosphorsäure wird dabei zu einer klebrigen gummiartigen Masse, von der sich hernach die ätherische Mischung gut abgiessen lässt. — Nachdem man dieselbe in den Digestor eingegossen hat, ist es rathsam, vor Einsetzen der Schraube, durch Einsenken einer Glasröhre bis auf das Zink hinab und rasches Herausziehen sich zu vergewissern, dass der Digestor nicht ganz bis oben hin mit der Flüssigkeit gefüllt ist, was man, bei Anwendung der angegebenen Mengen übrigens auch nicht leicht zu befürchten hat. Das Zink muss immer noch über die Flüssigkeit hervorragen.

Der Apparat, dessen sämmtliche Schrauben noch einmal scharf anzuziehen sind, wird nun 12 bis 18 Stunden lang auf ungefähr 120° C. erhitzt. Alles Jodäthyl ist dann in Jodzink und Aethylzink umgewandelt, welche ihrerseits eine chemische Verbindung eingehen.

Nach dem völligen Erkalten wird die Schraube *e* langsam geöffnet, um das gebildete Gas, vorzugsweise Aethylwasserstoff, austreten zu lassen. Wenn alle Materialien auf die angegebene Weise von Feuchtigkeit möglichst sorgfältig befreit waren, so ist die Menge der gebildeten gasförmigen Producte sehr gering. Die Schraube wird zuletzt ganz herausgenommen und durch einen gut schliessenden Kork ersetzt, welcher den einen möglichst kurzen Schenkel der Destillirröhre umschliesst, deren

anderes abwärts gebogenes Ende mittelst eines unvollkommen schliessenden Korkes in den Hals des mit Kohlensäure gefüllten Recipienten eingesetzt ist. Letzterer wird durch kaltes Wasser abgekühlt.

Die Destillation geschieht ebenfalls im Gasofen aus dem Oelbade. Zuerst destillirt (nur sehr wenig Aethylzink enthaltender) Aether über. Ueber 100° C. fängt auch Aethylzink an überzugehen. Aber, obschon dasselbe bei 118° C. siedet, muss die Temperatur bedeutend höher, zuletzt bis gegen 200° C. gesteigert werden, da der grösste Theil des Aethylzinks im Digestor sich in Verbindung mit Jodzink befindet, welche Verbindung ungefähr erst bei 180° C. zerlegt wird.

Um das abdestillirte Aethylzink rein und frei von Aether zu erhalten, muss es in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat [1]) der fractionirten Destillation unterworfen werden.

Eine andere, unlängst von Frankland und Duppa [2]) angegebene Darstellungsmethode des Aethylzinks beruht auf der Zersetzung des Aethylquecksilbers durch Zink: $C_4H_5Hg + 2 Zn = C_4H_5 Zn + Zn Hg$. Man füllt eine untubulirte Retorte mit fein granulirtem Zink, bringt dann Aethylquecksilber in solcher Menge ein, dass davon etwas über die Hälfte des vom Zink eingenommenen Raumes erfüllt wird, zieht darauf den Hals der Retorte vor der Glasbläserlampe zu einer feinen Spitze aus und schmilzt, nachdem durch Eintauchen des Retortenbauchs in siedendes Wasser die eingeschlossene Luft möglichst ausgedehnt und ausgetrieben ist, zu. Man lässt nun die Retorte mit aufwärts gekehrtem Halse längere Zeit im Wasserbade verweilen. Sie hat keinerlei Druck auszuhalten, im Gegentheile findet durch Absorption des Sauerstoffs der noch eingeschlossenen Luft Luftverdünnung Statt.

Bei fortschreitender Reaction sammelt sich am Boden der Retorte immer mehr flüssiges Zinkamalgam an. Um zu erfahren, wann der Process beendet ist, muss man die Retorte ein- oder zweimal öffnen, und einen Tropfen der eingeschlossenen Flüssigkeit auf ein Uhrglas bringen. Wenn nach dem Daraufblasen der eigenthümliche Geruch des Aethylquecksilbers nicht mehr zum Vorschein kommt, ist die Reaction vollendet. Das erzeugte Aethylzink destillirt beim nachherigen Erhitzen der mit Vorlage versehenen Retorte bei 118° C. über.

Chemisches Verhalten und Verwandlungen des Aethylzinks. Das Aethylzink besitzt so ausserordentlich starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es in Berührung mit atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich entzündet. Es verbrennt dabei mit glänzender, blauer, grün gesäumter Flamme, unter Verbreitung dicker Dämpfe von Zinkoxyd. Ein in diese Flamme gehaltener kalter Körper bedeckt

---

[1]) Frankland hat dazu (Annalen der Chemie Bd. 95, S. 36) eine Anweisung nebst Abbildung des Apparats gegeben. Zur Darstellung eines ätherfreien Aethylzinks eignet sich jedoch wohl besser die oben beschriebene Methode von Rieth und Beilstein.

[2]) Journal of the Chemical Society [2.] Bd. 2, S. 3.

sich mit schwarzem metallischem Zink, welches von einem weissen Saum von Zinkoxyd umgeben ist. Bei niedriger Temperatur von etwa — 16° C. bewirkt ein langsamer Strom von Sauerstoff keine Entzündung, sondern eine allmälige Oxydation unter Abscheidung eines weissen Pulvers. Um eine möglichst vollständige Oxydation dieser Art zu erreichen, vermischt man das Zinkäthyl mit dem dreifachen Volumen Aether, und lässt, später unter häufigem Schütteln der Flüssigkeit langsam Sauerstoffgas zutreten. Zur Vollendung der Oxydation bedarf es mehrtägigen Einleitens. In dem letzten Stadium derselben wird viel Aethylwasserstoff frei, und das weisse feste Oxydationsproduct besteht aus einem Gemenge von Zinkäthylat: $ZnO . C_4H_5O$, essigsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat. Die Bildung von essigsaurem Zinkoxyd und Wasser aus Zinkäthylat und Sauerstoff im letzteren Stadium der Oxydation ist leicht zu verstehen. Indem dann weiter das Wasser auf noch unverändertes Aethylzink wirkt, entsteht einerseits Zinkoxydhydrat und andererseits Aethylwasserstoff (Frankland[1]).

Gegen Schwefel verhält sich das Aethylzink ähnlich, wie gegen Sauerstoff, doch geht die Reaction nicht über die Bildung von Zinkmercaptid hinaus. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken sorgfältig getrocknete Schwefelblumen auf eine ätherische Lösung von Aethylzink nur wenig ein, bei gelindem Erwärmen aber erfolgt lebhafte Reaction. Der Schwefel verschwindet allmälig unter Ausscheidung eines weissen flockigen Niederschlags von Zinkmercaptid. Zugleich entsteht freies Schwefeläthyl (Frankland).

Von Wasser wird Aethylzink augenblicklich und unter Erhitzung in Zinkoxydhydrat und Aethylwasserstoff zersetzt: $C_4H_5Zn + 2HO = ZnO . HO + (C_4H_5)H$. Wie das Wasser wirken auch alle Wasser enthaltenden Verbindungen, Metalloxydhydrate, Säurehydrate etc. zersetzend ein.

In einer Atmosphäre von Chlor entzündet es sich unter Bildung von Chlorzink und Salzsäure und Ausscheidung von Kohle. Auch die Einwirkung von Brom ist sehr heftig und von gefährlichen Explosionen begleitet, selbst wenn man mit Aether verdünntes Brom zu einer auf — 15° C. abgekühlten stark ätherischen Lösung von Aethylzink bringt. Bei langsamer Einwirkung, wenn man eine Brom enthaltende Röhre in einem Gefäss aufhängt, worin sich ätherisches Aethylzink befindet, entsteht Bromäthyl und Bromzink (Frankland).

Jod wirkt auf reines Aethylzink mit grosser Heftigkeit ein. Vermischt man die unter 0° C. abgekühlten ätherischen Lösungen beider, so geht die Reaction ruhiger von Statten. Später kann man fein gepulvertes festes Jod eintragen. Wenn man damit so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit von freiem Jod schwach gefärbt bleibt, so ist alles Aethylzink in Jodäthyl und Jodzink umgewandelt (Frankland).

Kalium und Natrium wirken energisch auf Aethylzink ein, und

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 95, S. 42.

erzeugen damit unter Ausscheidung von metallischem Zink die Doppelverbindungen von Aethylzink mit Aethylkalium resp. Aethylnatrium (Wanklyn[1]). Aehnlich verhält sich Lithium.

Trocknes Ammoniakgas wird von ätherischem Aethylzink begierig aufgesogen unter Bildung von Aethylwasserstoff und von Zinkamid[2] $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Zn \end{matrix}\right\} N$, welches sich als weisser amorpher Niederschlag ausscheidet. — Dieses Zinkamid ist in Aether unlöslich, von Wasser und von Alkohol wird es unter Wärmeentwickelung in Ammoniak und Zinkoxydhydrat zersetzt. Mit Jodäthyl auf 145° C. erhitzt, bildet es Jodzink und Diäthylammoniumjodid. In dunkler Rothgluth zerfällt es in Ammoniak und Zinkstickstoff: $Zn_3 N$, ein graues, bei Rothglühhitze nicht schmelzendes noch sich verflüchtigendes Pulver, welches sich mit Wasser unter sehr heftiger Reaction in Zinkoxydhydrat und Ammoniak umwandelt.

Aehnlich wie gegen Ammoniak verhält sich Aethylzink gegen Diäthylamin und Anilin. — Werden Oxamid und Aethylzink zusammen auf 100° C. erhitzt, so entstehen Aethylwasserstoff und Zinkoximid.

Acetamid und Aethylzink wirken sehr heftig auf einander ein unter Bildung von Aethylwasserstoff und Zinkacetimid: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O_2 \\ H \\ Zn \end{matrix}\right\} N$, welches sich mit Wasser in Acetamid und Zinkoxydhydrat umsetzt.

Trocknes Stickoxydgas[3]) wird von reinem wie ätherischem Aethylzink langsam (rascher unter einem Druck von 20 Atmosphären) aber vollständig und in grosser Menge absorbirt. Beide vereinigen sich dabei zu einem krystallinischen Zinksalz: $ZnO \,.\, C_4 H_5 N_2 O_3$, deren Säure $HO \,.\, C_4 H_5 N_2 O_3$ Frankland noch auf verschiedene andere Basen übertragen und Dinitroäthylsäure genannt hat.

Trocknes schwefligsaures Gas wird von Aethylzink unter Wärmeentwickelung rasch absorbirt. Beide vereinigen sich nach Hobson[4]) zu äthyltrithionigsaurem Zinkoxyd (s. d. S. 775).

Dreifach-Chlorphosphor und Aethylzink wirken äusserst heftig auf einander ein unter Bildung von Chlorzink und dem später zu beschreibenden Triäthylphosphin: $(C_4 H_5)_3 P$ (Cahours und Hofmann[5]). Ganz ähnlich verhält sich das Aethylzink gegen Dreifach-Chlorarsen und Dreifach-Chlorantimon (Hofmann).

Wird Phosphoroxychlorid mit ätherischer Lösung von Aethylzink zusammengebracht, so erfolgt nach kurzer Zeit eine so heftige Reaction, dass der Apparat in Folge der plötzlichen Dampfbildung meist explodirt. Auf reines erhitztes Aethylzink wirkt sogleich jeder Tropfen

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 108, S. 70 und 77. — [2]) Frankland, Journal für prakt. Chemie Bd. 73, S. 35. — [3]) Frankland, Annalen der Chemie Bd. 99, S. 342. — [4]) Daselbst Bd. 102, S. 73. — [5]) Daselbst Bd. 104, S. 7.

Phosphoroxychlorid heftig ein, ohne dass nachher Explosion eintritt. Wird die Operation auf diese Weise zu Ende geführt, so resultirt eine farblose dickflüssige Substanz, eine Mischung von einem aus Tetraäthylphosphoniumchlorid und Chlorzink bestehenden Doppelsalz, von basischem Chlorzink und etwas unverändertem Aethylzink [1]). Die Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich: $4 (C_4 H_5 Zn) + P O_2 Cl_3 = (C_4 H_5)_4 P Cl \,.\, Zn Cl + 2 Zn O \,.\, Zn Cl$.

Auf die Chloride und Jodide von Silber, Kupfer, Eisen und Nickel wirkt Aethylzink schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch ein unter reichlicher Entwickelung von Gasen, die je nach der Natur der Metallverbindung verschiedene Zusammensetzung haben (Wanklyn und Carius [2]).

Sorgfältig getrocknetes Kupferjodür und Kupferchlorid entwickeln in Berührung mit Aethylzink schon in der Kälte unter Erhitzung Gas, ein Gemenge von Aethyl, Aethylen und Aethylwasserstoff, welches um so reicher an Aethylgas ist, je weniger heftig die Reaction ist, und wenn sie bei möglichst guter Abkühlung erfolgt. Gleichzeitig entstehen Jod- resp. Chlorzink und metallisches Kupfer: $Cu Cl + C_4 H_5 Zn = Cu + Zn Cl + C_4 H_5$.

Chlorsilber und Aethylzink wirken selbst bei starker Verdünnung mit Aether unter lebhafter Gasentwickelung auf einander ein. Die Zersetzungsproducte sind Aethyl, Aethylen und Aethylwasserstoff, anderseits Chlorzink und metallisches Silber.

Wird auf trocknem Wege dargestelltes, unter einer Aetherschicht befindliches Eisenjodür mit überschüssigem, durch das gleiche Volumen Aether verdünntem Aethylzink vermischt, so steigt die Temperatur der Mischung unter reichlicher Gasentwickelung um einige Grade. Wird die Temperatur möglichst niedrig gehalten, so sind die Zersetzungsproducte Aethylen, Jodzink und Eisenwasserstoff, welcher nach dem Auswaschen des Rückstandes mit Aether als schwarzes, dem metallischen Eisen ähnliches Pulver zurückbleibt, vom Eisen sich aber wesentlich dadurch unterscheidet, dass er beim Erwärmen und beim Uebergiessen mit Wasser reines Wasserstoffgas entwickelt (Wanklyn und Carius).

Auf Quecksilberchlorid wirkt Aethylzink mit grosser Heftigkeit ein, bei guter Abkühlung entsteht neben Chlorzink Aethylquecksilber, bei Anwendung von überschüssigem Chlorid Aethylquecksilberchlorid. — Quecksilberchlorür und Aethylzink bilden Chlorzink und Aethylquecksilber unter Abscheidung von metallischem Quecksilber (Buckton [3]).

Mit Chlorblei zersetzt sich Aethylzink unter mässiger Wärmeentwickelung in Chlorzink, Diäthylblei und metallisches Blei (Buckton [4]).

Jodzink und Aethylzink vereinigen sich zu einer Doppelverbindung, welche sich bei der Darstellung des Aethylzinks aus Zink und

---

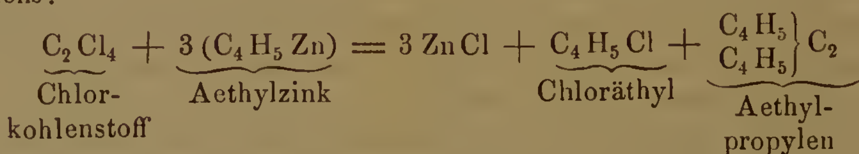
[1]) Pébal, Annalen der Chemie Bd. 120, S. 198. — [2]) Daselbst Bd. 120, S. 69. — [3]) Daselbst Bd 109, S. 219. — [4]) A. a. O.

Jodäthyl im Frankland'schen Digestor in reichlicher Menge bildet. Diese Verbindung zerfällt bei einer die Siedetemperatur des Aethylzinks übersteigenden Temperatur, vollständig erst zwischen 170° und 180° C., in Jodzink und Aethylzink.

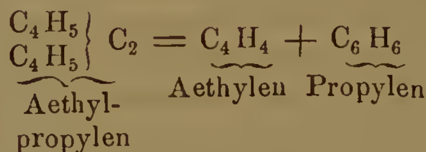
Wird ein Gemenge von fein granulirtem Zink und trocknem pulverigen kohlensaurem Kali mit einer Mischung von Jodäthyl und Aether 18 Stunden lang auf 140° bis 170° C. erhitzt, kommt also Aethylzink im status nascens mit kohlensaurem Kali zusammen, so bilden sich kleine Mengen von propionsaurem Kali: $C_4H_5Zn + 2 KO . C_2O_4 = KO . (C_4H_5) [C_2O_2] O + KO . ZnO$[1]).

Vierfach-Chlorkohlenstoff: C_2Cl_4, in ganz kleinen Portionen zu gelinde erwärmtem Aethylzink nach und nach hinzugefügt, bewirkt eine lebhafte Reaction. Dieselbe ist von Gasentwickelung begleitet, welche sich durch abwechselndes Abkühlen und Erwärmen des Gefässes während des Eintröpfelns leicht reguliren lässt. Die Producte sind Chlorzink, Chloräthyl und ein Gemenge von Aethylen- und Propylengas (Rieth und Beilstein[2]).

Das Aethylen und Propylen sind offenbar secundäre Zersetzungsproducte des primär entstehenden mit dem Amylen isomeren Aethylpropylens:

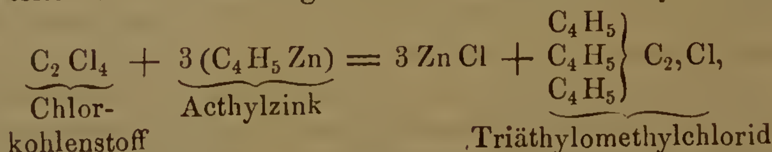


$$\underbrace{C_2Cl_4}_{\text{Chlor-kohlenstoff}} + \underbrace{3(C_4H_5Zn)}_{\text{Aethylzink}} = 3 ZnCl + \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Chloräthyl}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Aethyl-propylen}}$$



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Aethyl-propylen}} = \underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen}} + \underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}}$$

Vielleicht bilden sich bei der Einwirkung des Chlorkohlenstoffs auf Aethylzink primär bloss zwei Verbindungen, nämlich Chlorzink und das muthmaasslich sehr unbeständige Chlorid des dreifach äthylirten Methyls:



$$\underbrace{C_2Cl_4}_{\text{Chlor-kohlenstoff}} + \underbrace{3(C_4H_5Zn)}_{\text{Aethylzink}} = 3 ZnCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2,Cl,}_{\text{Triäthylomethylchlorid}}$$

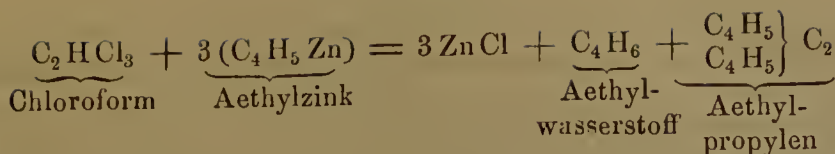
welches letztere gleich weiter in Chloräthyl und Aethylpropylen zerfällt.

Ganz ähnlich wie jener Chlorkohlenstoff, jedoch weniger leicht, wirkt Chloroform auf Aethylzink ein. Man muss die Mischung beider bis zum Sieden erhitzen, um die Reaction zu vollenden. Die Zersetzungsproducte sind hier Chlorzink, Aethylwasserstoff und Aethylpropylen[3]).

---

1) Annalen der Chemie Bd. 113, S. 298. — 2) Daselbst Bd. 124, S. 242.

3) Rieth und Beilstein, welche obiges Verhalten beobachteten, bezeichnen das Aethylpropylen als Amylen. Das dem Aethylen $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} C_2$ wirklich homo-



$$\underbrace{C_2HCl_3}_{\text{Chloroform}} + \underbrace{3(C_4H_5Zn)}_{\text{Aethylzink}} = 3ZnCl + \underbrace{C_4H_6}_{\text{Aethylwasserstoff}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Aethylpropylen}}$$

Der Anderthalb-Chlorkohlenstoff: C_4Cl_6 wird in Berührung mit Aethylzink sehr leicht zu Einfach-Chlorkohlenstoff reducirt unter gleichzeitiger Bildung von Chlorzink und Aethylchlorür: $C_4Cl_6 + C_4Cl_5Zn = C_4Cl_4 + ZnCl + C_4H_5Cl$. — Einfach-Chlorkohlenstoff scheint ohne Einwirkung auf Aethylzink zu sein (Rieth und Beilstein).

Chlorjodoform und Aethylzink reagiren heftig auf einander unter Bildung von Chlor- und Jodzink und von einem Gasgemenge, welches nach Borodine[1]) hauptsächlich Aethylen, ausserdem Wasserstoff und Aethyl enthält. Das vorhin erwähnte, von Rieth und Beilstein beobachtete Verhalten des Chloroform spricht dafür, dass das Gasgemisch aus Aethylwasserstoff und den Zersetzungsproducten des Aethylpropylens, Aethylen und Propylen, besteht.

Jodäthyl und Aethylzink wirken beim Erhitzen auf 170° C. auf einander ein, wobei sich Jodzink und Aethylgas nebst dessen Zersetzungsproducten (Aethylen und Aethylwasserstoff) bilden. Die Zersetzung ist vollständig, wenn das Jodäthyl mit dem doppelten Volumen Aether vermischt angewandt wird (Brodie[2]).

Auf zusammengesetzte Aether wirkt Aethylzink nach Borodine[3]), welcher mehrere derselben mit Zink und Jodäthyl in hermetisch verschlossenen Röhren erhitzte, ebenso wie auf Jodäthyl, nämlich unter Bildung von Aethyl und dem betreffenden Zinksalz.

Borsäureäther: $3C_4H_5O \cdot BO_3$, und Aethylzink verwandeln sich, wie S. 893 angegeben, in Aethylbor und Zinkäthylat, welches letztere mit überschüssigem Aethylzink eine krystallinische Verbindung eingeht, die nach dem Abdestilliren des Aethylbors in der Retorte zurückbleibt. (Frankland und Duppa).

Oxalsäureäther, mit dem gleichen Gewicht Aethylzink gemischt, erzeugt damit unter Wärmeentwickelung, welche durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt werden muss, Zinkäthylat und einen Aether von der Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot C_2 \left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\ZnO_2\end{matrix}\right\} [C_2O_2]\, O$, welcher sich mit Wasser in Zinkoxydhydrat und die Aethyloxydverbindung einer mit der

---

loge Amylen ist wahrscheinlich noch gar nicht bekannt; denn die Amylen genannte Verbindung, welche aus dem Amylalkohol und Chlorzink gewonnen wird, hat ebenfalls die Zusammensetzungsweise des Aethylpropylens, ist indessen nicht Aethylpropylen, sondern Propyläthylen: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\} C_2$.

[1]) Annalen der Chemie Bd. 126, S. 239. — [2]) Quarterly Journal of the Chemical Society, Bd. 3, S. 409. — [3]) Erlenmeier's Zeitschrift für Chemie 1861, S. 8.

Leucinsäure isomeren Säure: $HO \cdot C_2 \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\ O$, den Isoleucinsäureäther, verwandelt Frankland[1]).

Aldehyd wirkt langsam auf Aethylzink ein. Nach anhaltendem Erwärmen in einem mit guter Kühlvorrichtung versehenen Gefässe entsteht eine zähe Masse, welche eine Verbindung des Aethylzinks mit Aldehyd ist. Wird dieselbe mit Wasser zusammengebracht, so entwickelt sich ein brennbares Gas und bei nachheriger Destillation geht eine Flüssigkeit über von der Zusammensetzung des Acetals (Rieth und Beilstein[2]).

Valeriansäurealdehyd wirkt lebhafter auf Aethylzink ein, unter Entbindung eines brennbaren Gases, welches nicht von Brom absorbirt wird. Aus dem flüssigen Producte scheidet Schwefelsäure ein Gemenge mehrerer nicht näher untersuchter flüchtiger ölartiger Substanzen ab (Rieth und Beilstein). — Eben so verhält sich das Oenanthsäurealdehyd. Auch Benzoësäurealdehyd wird in sehr lebhafter Weise von Aethylzink zersetzt.

Aceton erfährt durch Aethylzink dieselbe Umwandlung wie durch Aetzkalk. Sie wirken besonders beim Erwärmen sehr energisch auf einander ein. Als Hauptzersetzungsproduct bildet sich das S. 586 beschriebene Camphoron (Rieth und Beilstein). Die Bildungsweise desselben bedarf noch einer genaueren Interpretation.

Aethylenbromid zerlegt sich mit Aethylenzink, wenn man die Mischung beider einige Stunden lang in gelindem Sieden erhält, in Aethylen, Aethylbromür und Bromzink: $C_4H_4Br_2 + C_4H_5Zn = C_4H_4 + C_4H_5Br + ZnBr$ (Rieth und Beilstein).

Lässt man Monochloräther: $C_4 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O \cdot C_4 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O$, tropfenweise vorsichtig zu einer ätherischen Lösung von Aethylzink fliessen, welche durch Kältemischung auf — 15° C. abgekühlt ist, so bewirkt jeder Tropfen ein Zischen. Die Reaction ist beendigt, sobald die einfliessenden Tropfen kein Zischen mehr hervorbringen. Die kleine Menge mit leuchtender Flamme brennenden Gases, welches hierbei auftritt, ist das Product einer secundären Zersetzung. Das Hauptproduct der Reaction bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Aethylzink ist die Verbindung von Aethyloäthyloxyd mit Chloräthyloxyd: $C_4 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O \cdot C_4 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O$, eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, von 0,9735 specif. Gewicht bei 0° C.; sie ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sie siedet bei 137° C., brennt mit grüner Flamme, hat 4,8 Dampfdichte (die aus jener Formel berechnete Dampfdichte ist 4,7 (Lieben und Bauer[3]).

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 126, S. 109. — [2]) Daselbst Bd. 126, S. 241. — [3]) Daselbst Bd. 123, S. 131 ff.

Auf diese Verbindung übt Aethylzink bei gewöhnlicher Temperatur fast gar keine Einwirkung. Wird aber die Mischung beider erst 24 Stunden lang im Wasserbade und dann noch einige Stunden auf 120° bis 140° C. erhitzt, so tritt auch für das zweite Atom Chlor Aethyl unter Bildung von Chlorzink ein. Die resultirende Verbindung: $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} O$. $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} O$, siedet zwischen 114° und 130°C. (Lieben und Bauer).

Die Chloride der fetten und aromatischen Säuren gehen durch Behandlung mit Aethylzink unter Bildung von Chlorzink in Aceton über. Die Reaction ist sehr heftig, auch wenn das Aethylzink stark mit Aether verdünnt war. Auf diese Weise hat Freund[1]) aus Essigsäurechlorid, Methyl-Aethylaceton: $\left. \begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} C_2 O_2$, eine bei 78° C. siedende Flüssigkeit, aus Propionsäurechlorid das Diäthylaceton: $\left. \begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} C_2 O_2$ bei 100° C. siedend, aus Benzoësäurechlorid das Benzyl-Aethylaceton: $\left. \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\} C_2 O_2$, nach Kalle[2]) bei 210°C. siedend, dargestellt.

Anders verhalten sich die Chloride der organischen Schwefelsäuren gegen Aethylzink. Auch sie wirken heftig auf letzteres ein, aber es entsteht nicht Chlorzink, sondern Chloräthyl und das Zinkoxydsalz einer sauerstoffärmeren Säure. So verwandelt sich nach Kalle[3]) das Phenylsulfonchlorid mit Aethylzink in Chloräthyl und das Zinksalz der phenylschwefligen Säure (s. d. S. 794).

Auf Amylendisulfochlorid: $(C_{10} H_{10}) S_2 Cl$, wirkt ätherische Lösung von Aethylzink unter beträchtlicher Wärmeentwickelung ein unter Bildung von Chlorzink und der von Guthrie[4]) Amylendisulfäthid genannten Verbindung von der Zusammensetzung: $(C_{10} H_{10}) S_2 (C_4 H_5)$.

Methylzink.

Zusammensetzung: $(C_2 H_3)$ Zn. Von Frankland entdeckt.

Das Methylzink[5]) ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, stark das Licht brechende Flüssigkeit von 1,386 specif. Gewicht bei 10,5°C. Es besitzt einen eigenthümlichen durchdringenden und unerträglichen Geruch, siedet constant bei 46° C., und entzündet sich an der Luft noch

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 118, S. 1 ff. — [2]) Daselbst Bd. 119, S. 165. [3]) Daselbst Bd. 119, S. 153. — [4]) Daselbst Bd. 121, S. 21.

[5]) Darstellung und Eigenschaften des Methylzinks finden sich an folgenden Orten beschrieben: Frankland, Annalen der Chemie Bd. 71, S. 213; Bd. 85, S. 346; Bd. 111, S. 62. Journal of the Chem. Soc. [2], Bd. 2, S. 30. — Wanklyn, Journal of the Chem. Soc. Bd. 13, S. 124. — Butlerow, Erlenmeier's Zeitschrift für Chemie, 1863, Bd. 6, S. 497.

leichter als Aethylzink, mit welchem es in seinem chemischen Verhalten auch sonst sehr nahe übereinstimmt (Frankland). Seine Dampfdichte hat Wanklyn gleich 3,291 gefunden. Mit der Annahme, dass die Condensation der Bestandtheile der des Aethylzinks gleich ist, berechnet sich für das Methylzink die Dampfdichte zu 3,299. — Im reinen Zustande ist das Methylzink sehr beständig, und verträgt bei Ausschluss von Luft selbst eine Temperatur von 200° C., ohne zersetzt zu werden (Wanklyn.)

Zur Darstellung des Methylzinks dienen die nämlichen Methoden, welche oben S. 898 ff. für das Aethylzink beschrieben sind. Jodmethyl und Zink wirken noch leichter auf einander ein, als Jodäthyl und Zink. Wenn das Zink fein granulirt und angeätzt ist, so bewirkt es die vollständige Zersetzung des Jodmethyls nach vier- bis fünftägigem Erhitzen in hermetisch verschlossenen Glasröhren schon bei 100° C. Nur muss dabei eine bedeutende Zinkschicht über das Niveau des Jodmethyls hervorragen.

Das so gebildete Methylzink erfährt besonders zu Anfang der Operation stets eine nicht unbeträchtliche partielle Zersetzung unter reichlicher Gasbildung, weshalb es bei jener Darstellung zweckmässig ist, die von vorn herein zu einer langen feinen Spitze ausgezogene Röhre nach zehnstündiger Einwirkung zu öffnen und das Gas entweichen zu lassen, worauf man sie wieder zuschmilzt und noch ein paar Tage lang im Wasserbade erhitzt.

Wenn man auf gleiche Weise versucht, Zink und Jodmethyl in Frankland's kupfernem Digestor zu behandeln, so erhält man nur gasförmige Zersetzungsproducte des Methylzinks, von diesem selbst aber nicht die geringste Menge.

Dagegen lässt sich der Digestor mit Vortheil zur Darstellung von ätherhaltigem Methylzink benutzen. Nach Frankland wirken Jodmethyl in ätherischer Lösung und Zink so leicht auf einander ein, dass nach sechsstündigem Erhitzen einer Mischung von 200 Thln. Jodmethyl und 70 Thln. Aether mit überschüssigem, fein granulirtem Zink im kupfernen Digestor die Reaction vollendet ist. Unter diesen Verhältnissen bildet sich nur wenig Gas. Beim nachherigen Erhitzen des Apparats mit aufgesetztem Destillationsrohr beginnt die Destillation bei 90° C. und ist beendet, bevor das Thermometer auf 140° C. steigt.

Da die Siedetemperaturen des Methylzinks und Aethers nahe liegen, so ist es unmöglich, sie durch fractionirte Destillation zu trennen.

Zur Darstellung grösserer Mengen von reinem Methylzink hat Wanklyn folgendes allerdings ziemlich umständliches und auch kein absolut ätherfreies Product lieferndes Verfahren benutzt, welches sich auf die Beobachtung gründet, dass eine concentrirte ätherische Lösung von Methylzink und selbst reines Methylzink die Einwirkung des Zinks auf Jodmethyl ausserordentlich erleichtert und zugleich die Bildung gasförmiger Zersetzungsproducte wesentlich vermindert. Man erhitzt deshalb eine concentrirte ätherische Lösung mit Jodmethyl und überschüssigem

Zink in einer hermetisch verschlossenen, mit langer feiner Spitze versehenen Röhre im Wasserbade, destillirt nach vollendeter Zersetzung das an Methylzink nun schon bedeutend reichere Product über freiem Feuer ab, erhitzt dieses aufs Neue in einer ähnlichen Glasröhre mit Zink und Jodmethyl, destillirt abermals ab, und wiederholt diese Operationen, bis zuletzt die Menge des Methylzinks die des beigemischten Aethers so überwiegt, dass letzterer dagegen beinahe verschwindet. — Um ein Zerspringen der Röhren durch die sich darin anhäufenden Gase zu verhindern, muss man sie während der Dauer der Digestion nach jedesmal voraufgehender guter Abkühlung einige Male öffnen und das Gas austreten lassen.

Mit geringerer Mühe und kleinerem Zeitaufwande gewinnt man chemisch reines Methylzink nach Frankland durch Erhitzen von trocknem fein granulirtem Zink mit so viel Methylquecksilber, dass dieses etwa die Hälfte des Raumes erfüllt, welchen das Zink einnimmt, in einer dickwandigen horizontal liegenden Glasröhre (im Oelbade) auf 120° C. Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen ist die Umwandlung in Methylzink und Zinkamalgam meist vollendet; doch ist es rathsam, den flüssigen Inhalt der Röhre genau auf Quecksilber zu prüfen. Wenn nach hinreichend langem Erhitzen alles Methylquecksilber zersetzt ist, wird das gebildete Methylzink abdestillirt und falls es nöthig erscheint, durch Rectification völlig gereinigt. Für die Darstellung grösserer Quantitäten von Methylzink nach diesem Verfahren empfiehlt Frankland die Benutzung eines eisernen Digestors von der Construction des S. 900 beschriebenen kupfernen Apparats.

Wenn die von Rieth und Beilstein zur Darstellung des Aethylzinks angegebene Methode, zumal in der S. 900 beschriebenen vereinfachten und verbesserten Form, sich ebenso gut für die Darstellung des Methylzinks eignet, was noch durch Versuche festzustellen ist, so würde dieses Verfahren vor allen andern den Vorzug verdienen. Ein in dieser Richtung von Butlerow angestellter Versuch, wobei jedoch obiges Verfahren nicht ganz eingehalten ist, verspricht günstige Resultate.

Chemisches Verhalten und Verwandlungen des Methylzinks. Das Methylzink geht mit Jodzink eine sehr schön krystallisirende Verbindung ein, im Ansehen ganz verschieden von der Verbindung des Aethylzinks mit Jodzink (Wanklyn a. a. O.).

Wie schon zuvor erwähnt, lässt sich reines Methylzink ohne Zersetzung auf 200° C. erhitzen. Bei ohngefähr 270° C. fängt es an zerlegt zu werden in metallisches Zink und gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Wasser zerlegt es mit explosionsartiger Heftigkeit in Methylwasserstoff und Zinkoxydhydrat.

Gegen Natrium verhält es sich ähnlich wie Aethylzink; es entsteht Methylnatrium, wahrscheinlich in Doppelverbindung mit Methylzink.

Trocknes Stickoxydgas wird von Methylzink langsam absorbirt. Beide vereinigen sich dabei zu einem krystallinischen Salze, einer Ver-

bindung von Methylzink mit dinitromethylsaurem Zink: $C_2H_3Zn + ZnO . C_2H_3N_2O_3$ (Frankland[1]).

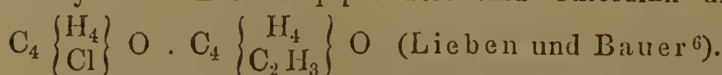
Schwefligsaures Gas wird beim Einleiten in eine ätherische Lösung von Methylzink unter starker Wärmeentbindung absorbirt, indem sich das S. 764 beschriebene Zinksalz der methylschwefligen Säure bildet (Hobson[2]). Das Methylzink verhält sich demnach gegen schweflige Säure insoweit abweichend vom Aethylzink, als letzteres nicht die der methylschwefligen Säure correspondirende äthylschweflige Säure, sondern die S. 775 beschriebene äthyltrithionige Säure erzeugt.

Gegen dreifach Chlorphosphor verhält sich Methylzink ebenso wie Aethylzink. Sie vereinigen sich unter heftiger Reaction zu einer Verbindung von Chlorzink und Trimethylphosphin, aus welcher letzteres durch Kali ausgetrieben wird (Cahours und Hofmann[3]).

Chlorkohlenoxydgas und Methylzink vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen im Wasserbade zu einer weissen Krystallmasse, während sich die Wandungen des Ballons mit einer schönen aus langen Prismen bestehenden Krystallisation bedecken. Diese Krystalle sind sehr unbeständig, und lassen sich weder reinigen noch aufbewahren. Sie verlieren an der Luft ihren Glanz, werden von wasserfreiem Aether unter Gasentwickelung theilweise gelöst, und durch Wasser unter Wärme- und Gasentwickelung zersetzt. Die wässrige Lösung enthält Essigsäure. Butlerow[4]), welcher diese Versuche angestellt hat, fand unter den Producten jener Reaction noch verschiedene Alkohole oder alkoholartige Körper von der Zusammensetzung des Propyl- und Butylalkohols. Der Zersetzungsprocess ist, wie es scheint, einigermaassen complicirt und nicht durch eine einfache Gleichung auszudrücken.

Chlorkohlensäureäthyläther und Methylzink wirken sehr energisch auf einander ein, unter Zersetzung in Kohlensäure, Aethylen, Grubengas und Chlorzink. Dagegen reagiren chlorkohlensaures Methyloxyd und Methylzink bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck gar nicht auf einander. Erst beim Erhitzen in hermetisch verschlossenen Röhren erfolgt (schon unter 100° C.) Zersetzung in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Chlormethyl und Chlorzink (Butlerow[5]).

Gegen Monochloräthyläther verhält sich Methylzink eben so wie Aethylzink. Die Hauptproducte sind Chlorzink und die Verbindung:



$C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$ (Lieben und Bauer[6]).

Essigsäurechlorid und Methylzink in ätherischer Lösung wirken unter lebhafter Wärmeentwickelung auf einander ein und erzeugen Chlorzink

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 99, S. 369. — [2]) Daselbst Bd. 106, S. 287. — [3]) Daselbst Bd. 104, S. 29. — [4]) Erlenmeier's Zeitschrift für Chemie 1864, Bd. 6, S. 490 ff. — [5]) Daselbst S. 486. — [6]) Annalen der Chemie Bd. 123, S. 134.

und Aceton: $(C_2H_3)\,[C_2O_2]\,Cl + C_2H_3Zn = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2] + ZnCl$ (Freund[1]).

Mit Borsäureäther verwandelt sich Methylzink in ätherischer Lösung in Zinkäthylat und Trimethylbor (s. d. S. 890).

Amylzink.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})\,Zn$. — Ist 1853 von Frankland[2]) entdeckt.

Es ist eine farblose, klare, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,022 specif. Gewicht bei 0° C. Es besitzt einen an Amylalkohol erinnernden Geruch, siedet bei 220° C. und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte beträgt 6,95 (ber. 7,15).

Das Amylzink bildet sich beim Erhitzen von Jodamyl mit Zink auf 180° C. Zweckmässiger stellt man es mittelst Amylquecksilber durch sechsunddreissigstündiges Erhitzen mit Zink auf 130° C. in gleicher Weise dar, wie S. 904 beim Aethylzink angegeben ist. Das hernach vom Zinkamalgam abdestillirte flüchtige Product fängt bei der Rectification schon bei 50° C. an zu sieden, bei welcher Temperatur eine kleine Menge Amylen und Amylwasserstoff übergeht; dann steigt das Thermometer rasch auf 220° C., und bleibt bis zuletzt fast ganz stationär.

Bei 240° C. fängt das Amylzink langsam an sich zu zersetzen unter Bildung von Amylen und Amylwasserstoff.

Mit Wasser zerlegt es sich leicht in Amylwasserstoff und Zinkoxydhydrat.

An der Luft raucht es zwar stark, aber entzündet sich nicht. Lässt man es tropfenweise in ein reines Sauerstoffgas enthaltendes Gefäss fallen, so entzündet sich jeder Tropfen mit schwacher Explosion, und brennt mit glänzend weisser Flamme. — Bei jener langsamen Oxydation entsteht Zinkamylat.

In Berührung mit Chlor entflammt Amylzink sofort, und verbrennt mit dunkler, stark russender Flamme.

Jod wird von Amylzink unter beträchtlicher Temperaturerhöhung aufgenommen, dieses wird dabei anfangs teigig, hernach bei Zusatz von mehr Jod wieder flüssig und fast klar. Es ist dann in Jodzink und Jodamyl umgewandelt.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 118, S. 11 ff. — [2]) Daselbst Bd. 85, S. 360. — Journal of the Chem. Society [2] Bd. 2, S. 32.

Aethylnatrium.

Zusammensetzung: (C_4H_5) Na. — Das Aethylnatrium ist in reinem Zustande noch unbekannt. Wanklyn[1]) hat es 1858 in Verbindung mit Aethylzink erhalten. Dasselbe aus Jodäthyl direct durch Behandlung mit Natrium darzustellen, gelingt nach Frankland's[2]) Versuchen deshalb nicht, weil Aethylnatrium mit Jodäthyl sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur sich in Jodnatrium und Aethyl, resp. dessen Zersetzungsproducte, Aethylen und Aethylwasserstoff, umsetzt. Das von Wanklyn befolgte Verfahren ist folgendes.

In eine unten zugeschmolzene Glasröhre aus weichem Glas, die mit Steinkohlengas gefüllt ist, wird ein einzelnes reines Stück Natrium gebracht und darauf die mit dem Finger verschlossen gehaltene Röhre in der Mitte ausgezogen. Der ausgezogene Theil ist zweimal rechtwinklig zu biegen. Man lässt durch denselben, nachdem durch Erhitzen des weiteren Theils der Röhre ein grosser Theil des Gases ausgetrieben ist, während des Erkaltens reines Aethylzink, etwa das Zehnfache vom Gewicht des Natriums aufsaugen, schmilzt darauf mit dem Löthrohr zu, und stellt den Apparat mehrere Tage lang, unter zeitweisem vorsichtigem Umschütteln, in kaltes Wasser.

Während dem bekleidet sich das Natrium mit metallischem Zink und verschwindet zuletzt, wobei sich zugleich das Gesammtvolumen des festen und flüssigen Röhreninhalts erheblich vermindert. Die Flüssigkeit wird zähe, und sondert sich manchmal in zwei nicht mit einander mischbare Schichten, wird aber beim weiteren Vorschreiten der Einwirkung wieder gleichartig. Dabei findet keinerlei Gasentwickelung Statt. Das Gewicht des ausgeschiedenen Zinks ist dem Gewicht des verbrauchten Natriums äquivalent.

Das flüssige Product, eine Auflösung des gebildeten Aethylnatriums in Aethylzink, ist farblos und im hohen Grade entzündlich. An der Luft verbrennt es mit explosionsartiger Heftigkeit und hinterlässt einen stark alkalisch reagirenden Rückstand. Alle Manipulationen mit dieser Substanz sind daher mit Vorsicht und unter Berücksichtigung verschiedener Nebenumstände auszuführen. So dürfen die Gefässe nicht Kohlensäure enthalten, weil diese sich mit dem Aethylnatrium verbindet, auch muss zu starke Erwärmung vermieden werden, da die Verbindung durch Erhitzen theilweise zersetzt wird.

Jene Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen auf 0° C. schöne Krystalle, rhombische Tafeln oft von ansehnlicher Grösse, in beträchtlicher Menge ab. Lässt man das überschüssige Aethylzink in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas möglichst abdunsten, so besteht der krystallinische

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 107, S. 125 und Bd. 108, S. 68. — [2]) Daselbst Bd. 110, S. 107.

feste, bei 27° C. schmelzende Rückstand aus einer Verbindung von 1 At. Aethylnatrium und 2 At. Aethylzink.

Diese Aethylnatriumverbindung entwickelt mit Wasser Aethylwasserstoff unter Bildung von Zinkoxydhydrat und Natron. — Mässig erhitzt, zerlegt sie sich unter Ausgabe von Gas, und es hinterbleibt metallisches Natrium mit metallischem Zink.

Wird sie mit Kalium im Wasserbade erhitzt, so erfolgt plötzlich gleichfalls Gasentwickelung, und es resultirt metallisches Zink nebst einer flüssigen Legirung von Zink und Kalium. Ebenso verhält sie sich gegen überschüssiges Natrium.

Kohlensäure wird davon ohne Gasentwicklung in reichlicher Menge absorbirt, und das Aethylnatrium verwandelt sich damit vollständig in propionsaures Natron (s. Bd. I, S. 774).

Auch Kohlenoxyd wirkt nach Wanklyn auf die Verbindung ein. Die Producte sind nicht weiter untersucht. — Cyangas wird von der Auflösung des Aethylnatriums im Aethylzink sofort unter Bildung einer braunen Flüssigkeit absorbirt.

Aethylkalium, Aethyllithium, Aethylcalcium.

Ueber diese drei Organometalle finden sich in der citirten Abhandlung Wanklyn's nur folgende kurze Angaben:

Kalium wirkt auf Aethylzink noch energischer ein als Natrium, der Process ist der nämliche, wie bei Bildung des Aethylnatriums. Es resultirt eine krystallinische, Kalium enthaltende Verbindung, welche in überschüssigem Aethylzink leicht löslich ist.

Lithium verhält sich gegen Aethylzink eben so, und auch Calcium wirkt sofort darauf ein, während Magnesium selbst bei der Temperatur des Wasserbades darin unverändert bleibt.

Aethylmagnesium.

Zusammensetzung: (C_4H_5) Mg. — Von Cahours[1]) entdeckt.

Es ist eine farblose, sehr flüchtige, knoblauchartig stark riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft entzündet und gleich dem Methylzink Wasser mit Heftigkeit zersetzt.

Cahours empfiehlt zu seiner Darstellung folgendes Verfahren. Man bringt in eine enge dickwandige Glasröhre Magnesiumfeilspäne und übergiesst dieselben mit einigen Cubikcentimetern Jodäthyl. Sogleich beginnt eine lebhafte Reaction, welche sich durch bedeutende Wärmeentwickelung zu erkennen giebt. Man mässigt dieselbe durch Begiessen

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 58, S. 17.

mit kaltem Wasser, und schmilzt die Röhre, nachdem sie die Lufttemperatur wieder angenommen hat, vor der Glasbläserlampe zu, indem man das Ende zugleich zu einer langen Spitze von Haarröhrchenweite auszieht. Sie wird darauf einige Stunden lang im Oelbade auf 120° bis 130° C. erhitzt. Der Röhreninhalt hat sich dann in eine feste weisse Masse verwandelt, welche aus Jodmagnesium, unverändertem Jodäthyl und Aethylmagnesium besteht. Beim Oeffnen entweicht eine reichliche Menge Gas, ein Gemenge von Aethylgas, Aethylen und ohne Zweifel auch Aethylwasserstoff.

Um das Aethylmagnesium daraus zu gewinnen, bringt man die ganze Masse in eine zuvor mit Wasserstoff gefüllte kleine Retorte, und erhitzt gelinde. Es geht dann Aethylmagnesium mit Jodäthyl gemengt über. Da jenes weniger flüchtig ist, so lässt es sich durch wiederholte Rectificationen in einer Atmosphäre von Wasserstoff grösstentheils von letzterem befreien; doch ist es Cahours nicht gelungen, das Aethylmagnesium auf diese Weise vollständig von Jodäthyl zu trennen.

Methylmagnesium.

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach Cahours[1]) ganz auf dieselbe Weise, wie oben beim Aethylmagnesium angegeben ist, aus Magnesiumfeilspänen und Jodmethyl. Bei der Destillation des festen weissen Products geht durch Rectification Methylmagnesium nebst unverändertem Jodmethyl über, eine leicht bewegliche, stark riechende, an der Luft sich von selbst entzündende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser in Grubengas und Magnesiumoxyd zersetzt.

Aethylaluminium[2]).

Aluminium und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, aber schon bei 100° C. beginnt eine Reaction. Erhitzt man dies Gemisch in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 130° C., so erscheinen darin anfangs dicke weisse Dämpfe, und das Metall verschwindet mehr und mehr; nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen ist die Umwandlung vollendet. Es resultirt ein zähes, an der Luft stark rauchendes Liquidum. Wird dasselbe in einer mit Wasserstoff gefüllten Retorte destillirt, so geht eine farblose Flüssigkeit über von penetrantem unangenehmem Geruch, welcher an den von Terpentinöl erinnert.

Dieses Product siedet zwischen 340 und 350° C., raucht stark an der Luft, zersetzt Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit unter Bildung von Aluminiumoxyd, Jodwasserstoffsäure und Aethylwasserstoff. Es be-

---

1) A. a. O. S. 19.
2) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 58, S. 20.

steht nach Cahours aus einer Doppelverbindung von Jodaluminium und Aethylaluminium zu gleichen Atomen: $(C_4H_5)_3 Al_2 + Al_2J_3$.

Lässt man diese Flüssigkeit tropfenweise in ein Gefäss mit Chlor oder mit Sauerstoff fallen, so entflammt sie und verbrennt mit violetter Flamme.

Aethylzink wirkt lebhaft darauf ein. Es bildet sich Jodzink und ein äusserst leicht entzündliches Liquidum, wahrscheinlich Aethylaluminium.

Eine der obigen entsprechende und in ihren Eigenschaften ganz ähnliche Doppelverbindung von Methylaluminium und Jodaluminium erhält man durch gleiche Behandlung eines Gemisches von Aluminium und Jodmethyl. Sie liefert bei Zersetzung mit Wasser Grubengas.

Auch Beryllium zersetzt das Jodäthyl beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren. Es resultirt ein festes Product, welches bei der Destillation eine in Berührung mit Wasser sich unter Bildung eines brennbaren Gases sofort zersetzende Flüssigkeit liefert, von welcher Cahours vermuthet, dass sie eine Doppelverbindung von Aethylberyllium und Jodberyllium sei.

Aethylcadmium[1].

Zusammensetzung: $(C_4H_5)Cd$. — Diese Verbindung ist noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt. Sie wird erhalten, wenn man fein zerschnittenes Cadmiumblech mit dem halben Gewicht Jodäthyl, welches mit dem gleichen Volumen Aether gemischt ist, im Frankland'schen Digestor mit Beobachtung aller der bei der Darstellung des Aethylzinks angegebenen Cautelen eine Stunde lang auf 130° C. und dann ohngefähr noch 50 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Beim nachherigen Oeffnen entweicht viel Gas. Bei der Destillation geht zuerst viel Aether und Jodäthyl über. Erst zwischen 180° und 220° C. destillirt unreines Aethylcadmium als farblose rauchende Flüssigkeit ab.

Bei obigem Process bildet sich ähnlich wie bei der Darstellung des Aethylzinks eine Doppelverbindung von Aethylcadmium und Jodcadmium.

Die Temperatur, bei welcher dieselbe zerlegt wird, ist so hoch, dass dabei auch ein Theil des frei werdenden Aethylcadmiums sich zersetzt, woher es kommt, dass man bei der Destillation ein unreines Product erhält.

Jenes unreine Aethylcadmium ist eine farblose, an der Luft weisse und dann braune Dämpfe ausstossende, alsbald unter Bildung eines braunen Rauchs sich entflammende Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruch, welcher an den des Aethylzinks erinnert. Mit Wasser braust es auf und setzt weisses Cadmiumoxydhydrat ab.

---

[1]) Wanklyn, Quarterly Journal of the Chem. Society Bd. 9, S. 193.

Organische Zinnverbindungen.

Man betrachtet gewöhnlich das Zinnoxydul und Zinnchlorür als Verbindungen des einatomigen Zinns (Atomgewicht = 59) mit ein Atom Sauerstoff resp. Chlor, und nimmt im Zinnoxyd und Zinnchlorid die doppelte Menge Sauerstoff und Chlor mit der gleichen Gewichtsmenge des in diesen letzten Verbindungen als zweiatomiges Element auftretenden Zinns an. Es ist indessen noch eine andere Betrachtungsweise zulässig; man kann nämlich die beiden Oxyde, Chloride etc. ebensowohl als Verbindungen eines Zinns mit noch einmal so grossem Atomgewicht oder als Verbindungen eines Doppelatoms Zinn ansehen. Bei letzterer Betrachtungsweise würde Zinnoxydul das Dioxyd von Sn_2 und Zinnoxyd das Tetraoxyd des Doppelatoms Zinn sein, und dieses demnach im ersten Falle als zweiatomiges, in der letzteren Verbindung als vieratomiges Radical fungiren, gleichwie das Radical C_2 im Kohlenoxyd zweiatomig, in der Kohlensäure vieratomig ist. Diese letztere Auffassung erhält eine starke Stütze besonders durch die Zusammensetzungsweise der organischen Zinnverbindungen, welche an Stelle des Sauerstoffs oder Chlors der unorganischen Zinnoxyde und -chloride Alkoholradicale enthalten.

Ganz zweifellos fungirt jenes Doppelatom Zinn als vieratomiges Radical in der Verbindung: $(C_4H_5)_3$ $[Sn_2]$ J, in welcher sich die drei Atome Aethyl und das Atom Jod zu vier ergänzen. Die aus jener durch Behandlung mit Aethylzink entstehende Verbindung $(C_4H_5)_4$ $[Sn_2]$ lässt sich ihrer Zusammensetzung nach ebensowohl als diäthylirte Verbindung eines einfachen Atoms Zinn = $(C_4H_5)_2$ Sn betrachten, indessen machen ihre Entstehung wie überhaupt ihre Beziehungen zu den Verbindungen jenes Triäthyldizinns, und ihre Dampfdichte die Vorstellung annehmbarer, dass darin gleichfalls das vieratomige Radical Sn_2 enthalten sei. Dasselbe gilt von den Verbindungen des zweiatomigen Radicals $(C_4H_5)_2$ $[Sn_2]$, welche aus gleichen Gründen besser als solche, und nicht als Verbindungen des einatomigen Radicals (C_4H_5) Sn aufzufassen sind.

Das einatomige Radical: (C_4H_5) $[Sn_2]$, worin das Doppelatom Zinn als zweiatomiges Element fungirt, ist bis jetzt noch nicht dargestellt, ebensowenig sind Verbindungen desselben bekannt. Man kann indessen mit Bestimmtheit annehmen, dass auch solche existiren.

Wenn man von denjenigen organischen Zinnverbindungen absieht, welche nur Alkoholradicale enthalten, wozu das Tetraäthyldizinn und die äthylärmeren Radicale gehören, so sind bis jetzt mit Sicherheit zwei Reihen derselben bekannt. Beide enthalten als entfernteres Grundradical das zweiatomige Doppelatom Zinn, das eine, einatomige, mit drei Alkoholradical-Atomen, das andere, zweiatomige, mit zwei Alkoholradical-Atomen verbunden.

Diese beiden Reihen organischer Zinnradicale lassen sich auf die Zusammensetzung zweier hypothetischer unorganischer Wasserstoffverbindungen des Zinns, nämlich auf die Radicale $H_3[Sn_2]$ und $H_2[Sn_2]$ zurückführen, welche beide zu einander in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Methyl: H_3C_2 zum Methylen: H_2C_2 und werden am Besten als einfache Abkömmlinge derselben betrachtet.

Es erscheint zweckmässig, jenen beiden hypothetischen unorganischen Radicalen besondere Namen zu geben und diese bei der Bezeichnung ihrer organischen Abkömmlinge zu benutzen. Ich wähle für das einatomige Radical: $H_3[Sn_2]$ den Namen „Stannin“, für das zweiatomige Radical: $H_2[Sn_2]$ den Namen „Stannylen“, und nenne das von ersterem abgeleitete Radical: $(C_4H_5)_3[Sn_2]$ Triäthylstannin und die Jodverbindung desselben: $(C_4H_5)_3[Sn_2]J$ Triäthylstanninjodid, ferner das secundäre Radical: $(C_4H_5)_2[Sn_2]$ Diäthylstannylen, und seine Jodverbindung: $(C_4H_5)_2[Sn_2]J_2$, Diäthylstannylenjodid.

Folgerichtig würde mit dem Namen Monoäthylstannylenjodid die neben ein Atom Aethyl ein Atom Wasserstoff enthaltende Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[Sn_2]J_2$ zu belegen sein. Letztere bleibt noch zu entdecken, ebenso das dem Propyljodür: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}[C_2]J$ entsprechende Aethylstanninjodid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}[Sn_2]J$ und das dem äthylirten Propyljodid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2]J$ correspondirende Diäthylstanninjodid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[Sn_2]J$.

Voraussichtlich existirt noch ein Trijodid (nebst den weiteren Verbindungen) des dreiatomigen Radicals: $(C_4H_5)[Sn_2]$ und das Monojodid, Oxydhydrat u. s. w., des dem Propioxyl: $(C_4H_5)[C_2O_2]$ correspondirenden sauerstoffhaltigen Radicals: $(C_4H_5)[Sn_2O_2]$, welche an Stelle des Aethyls natürlich auch jedes andere Alkoholradical enthalten können. Das Oxydhydrat des letzteren Radicals, nämlich: $(C_4H_5)[Sn_2O_2]O.HO$ hat wahrscheinlich saure Eigenschaften. Ich halte es für eine sehr dankbare Aufgabe, diese Verbindungen darzustellen und zu studiren. Ihre Gewinnung wird sicher keine erhebliche Schwierigkeiten haben. Sie würden noch bedeutend an Interesse gewinnen, wenn es gelänge, die eventuelle Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}(Sn_2)O.HO$ nach Analogie der Alkohole durch Oxydationsmittel in die zugehörende Säure: $(C_4H_5)[Sn_2O_2]O.HO$ überzuführen:

Die Darstellung des Triäthylstannins und des Diäthylstannylens nebst ihren Jodverbindungen geschieht durch Behandlung von Jodäthyl mit Legirungen von Natrium und Zinn. Diejenigen Legirungen, welche auf 1 Thl. Natrium nur 4 bis 6 Thle Zinn enthalten, liefern nach

Cahours[1]) nur die Radicale, diejenigen, welche auf 1 Thl. Natrium 8 bis 12 Thle. Zinn enthalten, geben fast nur Triäthylstanninjodid, und diejenigen, worin 1 Thl. Natrium mit 18 bis 24 Thln. Zinn zusammengeschmolzen ist, erzeugen mit Jodäthyl neben dem Triäthylstanninjodid, Diäthylstannylenjodid.

Triäthylstannin[2]).

Syn. Sesquistannäthyl. — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]$. — Dieses einatomige Radical ist im freien Zustande bekannt; auch sind davon zahlreiche Verbindungen dargestellt.

Es ist ein gelbliches, in Wasser und gewöhnlichem Alkohol fast unlösliches, in Aether leicht lösliches Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Es wird zugleich mit Diäthylstannylen auf folgende Weise erhalten. Die fasrig krystallinische, leicht zerreibliche Legirung, welche man durch Zusammenschmelzen von 80 Thln. Zinn und 20 Thln. Natrium erhält, wird fein gepulvert, und in einer mit gut abgekühlter Vorlage verbundenen tubulirten Retorte mit so viel Jodäthyl übergossen, dass das Gemenge einen dünnen Brei bildet. Sehr bald erfolgt eine lebhafte Reaction, wobei das überschüssige Jodäthyl abdestillirt, und in der Retorte hinterbleibt ein stark riechendes trocknes Pulver. Letzteres wird hernach mit wenig Jodäthyl in starken hermetisch verschlossenen Glasröhren oder besser im Frankland'schen Digestor 12 Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Hierbei bildet sich manchmal nur eine Spur von Gas, manchmal aber so viel, dass es beim Oeffnen der Gefässe mit grosser Heftigkeit entweicht.

Nach dieser Behandlung erscheint die in den Röhren resp. dem Digestor befindliche feste, pulvrige Masse grünlich schwarz, und verbreitet einen sehr starken, zu Thränen und zum Niesen reizenden Geruch. Sie wird sogleich in einen mit rectificirtem Aether gefüllten Kolben gebracht, und damit 24 Stunden in Berührung gelassen, worauf man die Flüssigkeit in ein zuvor mit Kohlensäure gefülltes Gefäss filtrirt.

Das gelbliche ätherische Filtrat setzt beim ruhigen Stehen in einem verschlossenen Gefässe eine flockige weisse Masse ab, welche durch Salzsäure unter Aufbrausen und Ausscheidung eines klaren, kaum gefärbten, höchst durchdringend riechenden Oels zersetzt wird.

Die ätherische Flüssigkeit wird von jenen Flocken abfiltrirt, und destillirt, bis etwa noch $1/8$ des ursprünglichen Volumens übrig ist, wor-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 111, S. 239.

[2]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 58, S. 34 ff. — Auch in Annalen der Chemie Bd. 114, S. 251.

auf man diese rückständige Flüssigkeit mit demselben Volumen gewöhnlichen Alkohols vermischt und eindampft. Hierbei scheidet sich das Triäthylstannin als klares gelbliches Oel ab, von einer farblosen, etwas zähen Flüssigkeit bedeckt, welche letztere, nachdem man sie von jenem Oel getrennt hat, beim weiteren Abdampfen und Vermischen mit Wasser Diäthylstannylen als schwach gefärbtes, wenig flüssiges, einem fetten Oele ähnlich sehendes Liquidum ausscheidet.

Jenes rohe Triäthylstannin wird zur weiteren Reinigung so lange mit schwachem Alkohol gewaschen, bis es Nichts mehr an dasselbe abgiebt, und dann in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre einige Zeit auf 175 bis 180° C. erhitzt. Wenn sich bei dieser Temperatur Nichts mehr verflüchtigt, so ist die Verbindung rein.

Das Triäthylstannin vereinigt sich nach Cahours direct schon in der Kälte mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod unter Bildung der betreffenden Triäthylstannin-Verbindungen.

Jod wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig darauf ein, und die Flüssigkeit erhitzt sich unter Bildung des durch seinen stechenden Geruch leicht kenntlichen Triäthylstanninjodids. Gleichzeitig mit diesem entsteht Diäthylstannylenjodür.

Das Triäthylstannin lässt sich nicht unverändert destilliren, es zersetzt sich dabei grossentheils in Tetraäthylzinn, welches als klares, ätherartig riechendes Oel übergeht, und zurückbleibendes metallisches Zinn.

Triäthylstanninoxyd und -oxydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,O$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,O\,.\,HO$. Man erhält diese Verbindungen nach Cahours durch Behandlung des Triäthylstanninjodids mit Kalilauge. Schon in der Kälte erfolgt Zersetzung unter Bildung von Jodkalium und Triäthylstanninoxydhydrat, welches sich in dem überschüssigen Kali auflöst. Unterwirft man das Ganze der Destillation, so geht Triäthylstanninoxydhydrat nebst Wasser über, welches Gemisch beim Erkalten fest wird.

Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und wiederholte Destillationen gereinigt, bildet das Triäthylstanninoxydhydrat farblose glänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Holzgeist und Aceton löslich, schmilzt bei 44° C., siedet bei 272° C. Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt stark alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren. Wird ein mit Salzsäure benetzter Glasstab der bis zum Schmelzen erhitzten Base genähert, so entstehen dicke weisse Nebel.

Erhält man das Triäthylstanninoxydhydrat eine Zeitlang bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur, so giebt es Wasser aus, und es resultirt ein klares Oel, welches wasserfreies Triäthylstanninoxyd ist.

In Berührung mit wenigen Tropfen Wasser geht dasselbe wieder in krystallinisches Oxydhydrat über.

Die Salze dieser Base, welche man durch Neutralisation ihrer wässerigen Lösung mit den Sauerstoffsäuren erhält, sind leicht krystallisirbar. Sie besitzen einen starken, stechenden Geruch.

Schwefelsaures Triäthylstanninoxyd: $2\left((C_4H_5)_3\,[Sn_2]\,O\right).S_2O_6$. Man kann dieses Salz durch Neutralisiren der Basis mit verdünnter Schwefelsäure oder auch durch Zersetzung der Jodverbindung in alkoholischer Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd darstellen. Es krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen farblosen, stark glänzenden Prismen. Es wird von Wasser nur wenig, von Alkohol leicht gelöst.

Salpetersaures Triäthylstanninoxyd. Die durch Neutralisation der Base mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten zu einer syrupdicken Flüssigkeit, in welcher sich nur spärlich wenig deutliche Krystalle bilden.

Oxalsaures Triäthylstanninoxyd: $2\left((C_4H_5)_3\,[Sn_2]\,O\right).C_4O_6$. Das Triäthylstanninoxyd löst sich in alkoholischer Oxalsäure, besonders in der Wärme, leicht auf; beim Verdunsten krystallisirt das Salz in schönen, klaren, farblosen, stark glänzenden Prismen. Es ist in warmem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

Ameisensaures Triäthylstanninoxyd: $(C_4H_5)_3\,[Sn_2]\,O\,.\,HC_2O_3$, scheidet sich bei tropfenweisem Zusatz von Ameisensäure zur gesättigten wässrigen Lösung der Base in weissen Flocken ab, welche bei gelindem Erwärmen wieder verschwinden. Auch Alkohol befördert die Lösung. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt das Salz in dünnen, nach dem Trocknen seideartig glänzenden Prismen. Es ist in starkem Alkohol leicht löslich, schmilzt bei gelindem Erwärmen, und sublimirt bei stärkerem Erhitzen vollständig.

Essigsaures Triäthylstanninoxyd: $(C_4H_5)_3\,[Sn_2]\,O\,.\,C_4H_3O_3$, wird wie das ameisensaure Salz erhalten; es ist in kaltem Wasser wenig, leichter in siedendem Wasser, noch mehr in Alkohol löslich, und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen asbestartigen Nadeln vom Aussehen des Caffeins ab. Es schmilzt in gelinder Wärme, sublimirt bei etwas stärkerem Erhitzen als schneeartig aussehende, aus kleinen Nadeln bestehende Masse, siedet constant bei 230° C., und destillirt unverändert über. Durch Schwefelsäure wird es in der Wärme zersetzt.

Buttersaures Triäthylstanninoxyd: $(C_4H_5)_3\,[Sn_2]\,O\,.\,C_8H_7O_3$, ist der essigsauren Verbindung sehr ähnlich, jedoch weniger löslich in Wasser, ziemlich löslich in warmem Alkohol. Es krystallisirt in dünnen glänzenden Nadeln und verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Zersetzung.

Aehnliche Verbindungen erzeugt das Triäthylstannin mit der Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure.

Triäthylstanninchlorid: $(C_4H_5)_3$ $[Sn_2]$ Cl. Man erhält es durch Behandlung der Base mit Salzsäure, auch durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Tetraäthylzinn. Es ist ein klares, durchdringend riechendes Oel von 1,428 specif. Gewicht bei 8° C., in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Holzgeist leicht löslich, siedet zwischen 205° und 210° C. Es erstarrt bei ohngefähr 0° C., und bildet durchsichtige Prismen. Seine bei 285° C. bestimmte Dampfdichte ist gleich 8,43 gefunden (ber.: 8,355).

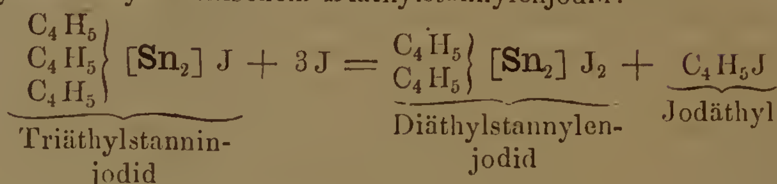
Triäthylstanninbromid: $(C_4H_5)_3$ $[Sn_2]$ Br, hat die grösste Aehnlichkeit mit der vorigen Verbindung, und wird auf gleiche Weise erhalten. Es ist eine farblose, sehr heftig riechende Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet zwischen 222° und 224° C. Seine Dampfdichte beträgt 9,924 (ber. 9,822).

Triäthylstanninjodid: $(C_4H_5)_3$ $[Sn_2]$ J. Diese Verbindung wird ähnlich den vorigen durch Behandlung der Base mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Sie entsteht ausserdem in reichlicher Menge durch Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium. Man gewinnt nach diesem letzten Verfahren die grösste Ausbeute bei Anwendung der krystallinischen Legirung, welche auf 88 Thle. Zinn 12 Thle. Natrium enthält. Wird dieselbe in fein gepulvertem Zustande mit Jodäthyl gemischt, so erfolgt nach 5 spätestens 10 Minuten eine lebhafte Einwirkung und starke Temperaturerhöhung. Wenn die Reaction vorüber ist, wird die rückständige, wieder erkaltete, pulverige Masse mit so viel Jodäthyl, dass ein dünner Brei entsteht, in Röhren eingeschmolzen oder besser in den Frankland'schen Digestor gebracht und darin 18 bis 20 Stunden lang auf 125° bis höchstens 130° C. erhitzt. Beim nachherigen Oeffnen entweicht meist nur wenig Gas. Man behandelt den gelblich braunen, stark riechenden Inhalt mit rectificirtem Aether, filtrirt und dampft die ätherische Lösung nach Zusatz von $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ ihres Volumens gewöhnlichen Alkohols im Wasserbade ein. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Triäthylstanninjodid als schwach gefärbtes, unerträglich riechendes Oel ab, dessen Menge durch Zusatz von etwas Wasser zu der darüber stehenden alkoholischen Flüssigkeit noch zunimmt. Es wird von der oben aufschwimmenden zähen orangegelben Substanz getrennt, und durch wiederholte Rectificationen gereinigt (Cahours).

Das Triäthylstanninjodid ist eine schwere, farblose oder sehr schwache Amberfarbe zeigende Flüssigkeit von heftigem an Senföl erinnernden stechenden Geruch. Es hat 1,833 specif. Gewicht bei 22° C., siedet zwischen 235° und 238° C., und destillirt unverändert über, erstarrt in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure zu einer aus Krystallnadeln bestehenden farblosen Masse, ist in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich.

Es löst Jod in der Kälte auf, ohne davon verändert zu werden. Beim Erwärmen verschwindet das Jod. Wird davon so lange zugesetzt,

bis die Lösung sich nicht mehr entfärbt, so hat man ein Gemisch von Jodäthyl und krystallinischem Diäthylstannylenjodid:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,J}_{\text{Triäthylstannin-jodid}} + 3\,J = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,J_2}_{\text{Diäthylstannylen-jodid}} + \underbrace{C_4H_5J}_{\text{Jodäthyl}}$$

Triäthylstanninjodid absorbirt Ammoniakgas[1]) unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge, und verwandelt sich damit in eine weisse, zerreibliche amorphe Masse, deren Geruch an den der beiden zusammengetretenen Substanzen erinnert. Dieses Product enthält die Bestandtheile von 1 At. Triäthylstanninjodid und 2 At. Ammoniak. Es ist als ein Jodammonium zu betrachten, welches eins der vier Wasserstoffatome durch Triäthylstanninammonium $((C_4H_5)_3\,[Sn_2]', H_3)\,N$ substituirt enthält. Seine Zusammensetzung lässt sich demnach durch die Formel: $\left.\begin{matrix}((C_4H_5)_3\,[Sn_2], H_3)\,N\\H_3\end{matrix}\right\}[N]\,J$ ausdrücken.

Die Beschreibung dieser und der nachfolgenden analogen Verbindungen mag schon hier Platz finden, obgleich sie eigentlich unter die später abzuhandelnden organischen Ammoniumverbindungen gehören.

Man erhält jenes Triäthylstannin enthaltende Ammoniumjodid krystallisirt durch Auflösen von Triäthylstanninjodid in mit Ammoniakgas gesättigtem absolutem Alkohol; es scheidet sich alsbald in feinen Nadeln aus. Erhitzt man die Mischung in einer hermetisch verschlossenen Röhre einige Stunden lang auf 100° C., so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer das ganze Rohr erfüllenden Masse dünner Prismen.

Die trockne Verbindung schmilzt schon bei gelindem Erwärmen, und sublimirt bei etwas höherer Temperatur in schönen Krystallen. Sie ist in kaltem Wasser löslich, beim Kochen damit wird sie zersetzt. Auch Alkohol löst sie, besonders in der Wärme, ziemlich leicht, Aether nur wenig. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat entweicht Ammoniak und später geht Triäthylstanninoxyd über.

Gegen Amylamin: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}N$ und die homologen Basen verhält sich das Triäthylstanninjodid ebenso wie gegen Ammoniak. Mischt man das Jodid mit wasserfreiem Amylamin, so erwärmt sich das flüssige Gemisch und erstarrt bald darauf. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Verbindung, welche sich daraus in schönen, weissen Krystallschuppen von ähnlichem Geruch wie die vorige Verbindung absetzt, hat die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}((C_4H_5)_3\,[Sn_2], C_{10}H_{11}, H_2)\,N\\C_{10}H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}[N].\,J.$ Sie schmilzt bei gelindem Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten

[1]) Cahours, Annalen der Chemie Bd. 122, S. 55.

krystallinisch wieder erstarrt. In etwas höherer Temperatur sublimirt dieselbe.

Mit Anilin: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ verbindet sich das Triäthylstanninjodid ebenfalls zu einer aus durchkreuzten Prismen bestehenden festen Masse. Wird dieselbe zwischen Fliesspapier abgepresst und darauf in starkem Alkohol gelöst, so krystallisirt die Verbindung beim freiwilligen Verdunsten in schönen gelblichen Tafeln aus. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel: $\left.\begin{matrix} ((C_4H_5)_3\,[Sn_2],\,C_{12}H_5,\,H_2)\,N \\ C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} [N],\ J$ ausdrücken. Sie ist in Alkohol, besonders warmem, in reichlicher Menge, in Aether etwas weniger leicht löslich. Von kaltem Wasser wird sie nur wenig, von siedendem in grösserer Menge aufgenommen, und setzt sich daraus beim Erkalten in farblosen Tafeln unverändert ab. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Sie lässt sich fast vollständig unzersetzt sublimiren.

Triäthylstannincyanid[1]: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [Sn_2],\ C_2N.$ Wird trocknes Cyansilber im Ueberschuss mit wasserfreiem Triäthylstanninjodid in einer Retorte versetzt, so erwärmt sich die Masse und nimmt eine gelbliche Färbung an. Bei gelindem Erhitzen erfolgt eine lebhafte Reaction, von reichlicher Entwickelung weisser Dämpfe begleitet, und in der Vorlage verdichtet sich Triäthylstannincyanid, als schneeweisse, krystallinische Substanz. Zu starkes Erhitzen muss vermieden werden, weil das Product sonst durch eine Substanz von graulicher Farbe verunreinigt wird, deren Bildung überhaupt schwer zu vermeiden ist. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt die Verbindung in weissen, seideartig glänzenden, sehr biegsamen Prismen. Sie ist in der Kälte fast geruchlos; beim Erwärmen verbreitet sie einen an Cyanverbindungen und an die Triäthylstanninverbindungen erinnernden Geruch.

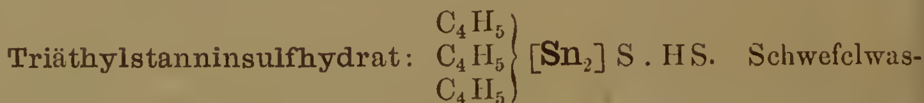
Sie ist in Alkohol löslich, schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer Masse sich kreuzender Nadeln erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sie sich und sublimirt in dünnen Nadeln. Bei raschem und starkem Erhitzen etwas grösserer Mengen erfährt sie eine partielle Zersetzung, durch das Auftreten eines dichten, schwärzlich grauen Dampfes kenntlich.

Triäthylstanninrhodanid[2]: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [Sn_2],\ C_2NS_2.$ Man erhält es durch Erhitzen einer absolut-alkoholischen Lösung von Triäthylstannin-

[1]) Cahours a. a. O. — [2]) Cahours a. a. O.

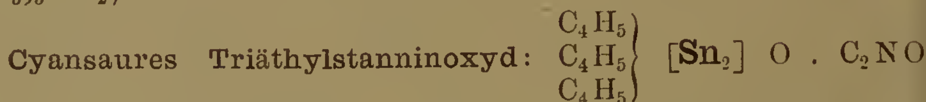
jodid mit trocknem überschüssigem Silberrhodanid im Wasserbade. Beim nachherigen Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit hinterbleibt die Verbindung als zähe, schwach bernsteingelbe Substanz, die nach längerem Stehen erhärtet und sich in eine aus farblosen durchsichtigen Prismen bestehende Masse verwandelt. Dieselbe schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether löslich, die Lösungen färben sich mit Eisenoxydsalzen blutroth. Beim Erhitzen wird sie zersetzt.



Triäthylstanninsulfhydrat: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ $[\mathbf{Sn_2}]$ S . HS. Schwefelwasserstoffgas wird von Triäthylstanninoxyd in alkoholischer Lösung rasch absorbirt. Beim Eindampfen der damit gesättigten Flüssigkeit setzt sich das gebildete Sulfhydrat als farblose krystallinische Masse ab.

Wird dieses Sulfhydrat in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge einer gleichen Lösung von Triäthylstanninoxyd gemengt, so scheidet sich beim Abdampfen Triäthylstanninsulfid: $(C_4H_5)_3$ $[\mathbf{Sn_2}]$ S oder $\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_3 & Sn_2 \\ (C_4H_5)_3 & Sn_2 \end{matrix}\right\}$ $[\mathbf{S_2}]$ als schweres Oel ab (Cahours).



Cyansaures Triäthylstanninoxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ $[\mathbf{Sn_2}]$ O . C_2NO oder $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_4H_5)_3\ Sn_2 \end{matrix}\right\}$ $[\mathbf{N}]$. Triäthylstanninjodid erwärmt sich beim Vermischen mit trocknem cyansaurem Silberoxyd, beim stärkeren Erhitzen der Mischung tritt Zersetzung ein. Man erhält die cyansaure Verbindung aber leicht rein durch mehrstündiges Erhitzen jener das cyansaure Silberoxyd in geringem Ueberschuss enthaltenden Mischung mit dem doppelten Volumen wasserfreien Alkohols oder Aethers in hermetisch verschlossenen Röhren auf 100° C. Wird hernach der Röhreninhalt auf ein Filter gebracht und das klare Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich das cyansaure Triäthylstanninoxyd in büschelförmig gruppirten seideglänzenden dünnen Prismen ab (Cahours).

Beim längeren Verweilen an der Luft zersetzt es sich. Gegen Ammoniak, Anilin und andere zusammengesetzte Ammoniake verhält es sich wie die cyansauren Aether. Es erzeugt damit zusammengesetzte Harnstoffe. Der aus Ammoniak und cyansaurem Triäthylstanninoxyd resultirende Harnstoff hat die Zusammensetzung:



$\left.\begin{matrix} ((C_2O_2)''\ [(C_4H_5)_3\ Sn_2]'\ H')\ N \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ $[\mathbf{N}]$. Derselbe bildet u. a. mit Oxalsäure ein in schönen farblosen Prismen krystallisirendes Salz.

Trimethylstannin.

Darstellung und Eigenschaften des nach der Formel: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ [Sn_2] zusammengesetzten Radicals sind nach Cahours denen der correspondirenden Aethylverbindung ganz ähnlich. Von seinen Verbindungen hat derselbe folgende dargestellt [1].

Trimethylstanninoxyd und -oxydhydrat: $(C_2H_3)_3$ [Sn_2] O und $(C_2H_3)_3$ [Sn_2] O.HO. — Trimethylstanninjodid wird durch Behandlung mit Kalilauge in Jodkalium und Trimethylstanninoxydhydrat verwandelt, welches sich in überschüssigem Kali löst. Bei nachheriger Destillation geht das Oxydhydrat mit den Wasserdämpfen über; man erhält ein wässeriges Destillat, und ein darin zu Boden sinkendes schweres Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieses krystallinische feste Product ist Trimethylstanninoxydhydrat. Es wird zwischen Fliesspapier ausgepresst und durch mehrmaliges Rectificiren gereinigt.

Dasselbe krystallisirt, besonders aus alkoholischer Lösung beim langsamen Verdunsten, in grossen farblosen durchsichtigen Prismen, ist unzersetzt flüchtig, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Diese Lösungen reagiren stark alkalisch, und neutralisiren die stärksten Säuren.

Wird das krystallisirte Oxydhydrat einige Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur erhalten, so spaltet es sich gleich der correspondirenden Aethylverbindung (s. d.) in wasserfreies Oxyd und Wasser.

Die Salze des Trimethylstanninoxyds sind fast alle löslich, leicht krystallisirend, ohne Zersetzung flüchtig und von stechendem Geruch. Sie sind mit den Salzen des Triäthylstanninoxyds isomorph, und werden auf gleiche Weise dargestellt.

Schwefelsaures Trimethylstanninoxyd: 2 $((C_2H_3)_3$ [Sn_2] O$)$. S_2O_6, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösungen in kleinen farblosen, stark glänzenden Prismen.

Ameisensaures Trimethylstanninoxyd: $(C_2H_3)_3$ [Sn_2] O . HC_2O_3, verhält sich ganz wie das entsprechende Triäthylstanninoxydsalz. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser weniger löslich, und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösungen in prächtigen Prismen ab. Es schmilzt bei gelindem Erwärmen, und sublimirt in höherer Temperatur vollständig in dünnen Prismen.

---

[1] Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 58, S. 76 ff. — Auch in Annalen der Chemie Bd. 114, S. 377 ff.

Essigsaures Trimethylstanninoxyd: $(C_2H_3)_3$ [Sn_2] O . $C_4H_3O_3$. Es gleicht in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten ganz dem ameisensauren Salz.

Die Verbindungen des Trimethylstanninoxyds mit Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure, so wie das Trimethylstanninchlorid und -bromid gleichen durchaus den entsprechenden Verbindungen des Triäthylstannins.

Trimethylstanninjodid: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ [Sn_2] J. — Man wird dieses Jodid zuverlässig nach demselben Verfahren, wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt ist (s. S. 925), nämlich durch Behandlung von Natriumzinn (aus 88 Thln. Zinn und 12 Thln. Natrium bestehend) mit Jodmethyl in reichlicher Menge gewinnen. Cahours[1]) hat es durch Erhitzen von Jodmethyl mit reinem Zinn zugleich mit Dimethylstannylenjodid erhalten nach folgendem Verfahren.

Man erhitzt $2^1/_2$ bis 3 Thle. Jodmethyl und 1 Thl. reines Zinn (Zinnfolie) 12 bis 15 Stunden lang in hermetisch verschlossenen Röhren auf 150 bis 160° C. Nach dem Erkalten enthalten die Röhren eine braune Flüssigkeit, in welcher bisweilen prächtige schwefelgelbe Krystalle von Dimethylstannylenjodid ausgeschieden sind. Bei der fractionirten Destillation derselben geht erst etwas unzersetztes Jodmethyl über, dann steigt die Siedetemperatur bis zuletzt auf 230° C. Der grösste Theil des Destillats geht zwischen 180° und 230° C. über. In der Retorte bleibt rothes Zinnjodid zurück. Beim ruhigen Stehen setzt das Destillat noch eine erhebliche Menge der schwefelgelben Krystalle ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit hinterlässt bei der Rectification wieder Jodzinn, und aus dem Destillat setzen sich nach einigen Stunden noch einige rhomboëdrische Krystalle ab.

Bei abermaliger Rectification wird das zwischen 180° und 200° C. und das zwischen 200° und 230° C. Uebergehende gesondert. Letzteres besteht hauptsächlich aus Dimethylstannylenjodid, welches daraus in beträchtlicher Menge auskrystallisirt. Das erste Destillat dagegen enthält mehr Trimethylstanninjodid.

Um letztere Verbindung daraus rein darzustellen, wird das zwischen 180° und 200° C. übergegangene Destillat so oft rectificirt, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr trübt und keine Krystalle von Jodzinn absetzt.

Dieses Trimethylstanninjodid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem, an Senföl erinnernden Geruch, der jedoch weniger stark ist als der des Triäthylstanninjodids. Es bleibt bei — 16° C. flüssig, erstarrt aber in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether.

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 58, S. 61 ff. — Auch in Annalen der Chemie Bd. 114, S. 367 ff.

Sein specif. Gewicht beträgt 2,155 bei 18° C. Es siedet zwischen 188° und 190° C., ist wenig löslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Seine Dampfdichte, bei 260° C. bestimmt, ist gleich 10,325 gefunden (berechnet: 10,017). Kalilauge erzeugt damit Jodkalium und Trimethylstanninoxydhydrat.

Gegen Ammoniak verhält sich das Trimethylstanninjodid ganz ähnlich wie die entsprechende Aethylverbindung (s. S. 926). Es entsteht dabei unter gleichen Bedingungen die Verbindung:
$\left((C_2H_3)_3\ Sn_2,\ H_3\right) \left.\begin{matrix} N \\ H_3 \end{matrix}\right\} [N],\ J.$ Dieselbe krystallisirt aus überhitzter alkoholischer Lösung in schönen, oft ziemlich grossen Prismen (Cahours).

Mit Anilin verbindet sich das Trimethylstanninjodid unter gleichen Bedingungen, wie S. 927 bei der entsprechenden Aethylverbindung angegeben ist, zu einer in schönen Prismen krystallisirenden Substanz von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} \left((C_2H_3)_3\ Sn_2,\ H_3\right) N \\ C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} [N],\ J.$ Diese Verbindung ist wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, besonders bei Siedhitze. In höherer Temperatur destillirt sie unverändert über.

Diäthylstannylen.

Syn. Stannäthyl. — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [Sn_2].$ Es ist von Frankland[1]), Löwig[2]) und Cahours[3]) dargestellt und untersucht.

Das Diäthylstannylen ist ein schwach gefärbtes, in vollkommen reinem Zustande wahrscheinlich farbloses, dickflüssiges, einem fetten Oele gleichendes Liquidum von 1,558 specif. Gewicht bei 15° C., welches bei — 12° C. noch nicht fest wird. Es besitzt einen eigenthümlichen an Schimmel erinnernden Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wie auch in Alkohol. Durch seine Löslichkeit in Alkohol unterscheidet es sich vom Triäthylstannin. Es wird beim Erhitzen vollständig zersetzt in metallisches Zinn und Tetraäthylzinn.

Die Darstellung des Diäthylstannylens und seine Trennung von Triäthylstannin ist bereits S. 922 angegeben. Diese ölige Substanz wird durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade und nachheriges Stehenlassen im leeren Raume ganz klar, und ist dann rein.

Nach Frankland erhält man das Radical aus den Lösungen seiner Salze, am besten aus der Chlorverbindung, wenn man in dieselben einen

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 85, S. 338. — [2]) Daselbst Bd. 84, S. 313 und 319. — [3]) Daselbst Bd. 114, S. 251.

Streifen metallisches Zink eintaucht. Das Zink bedeckt sich rasch mit dicken gelben Oeltropfen, die schliesslich herabfallen und sich auf den Boden des Gefässes ansammeln. Frankland hat es durch Waschen mit viel kaltem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium gereinigt.

Das Diäthylstannylen absorbirt Sauerstoff und vereinigt sich damit zu weissem pulvrigem Diäthylstannylenoxyd. Es verbindet sich direct auch mit Chlor, Brom und Jod zu krystallisirbaren Salzen. Wie es scheint, erzeugt dies Radical zwei Reihen von Verbindungen, ähnlich etwa wie das Schwefelsäureradical: S_2O_4 in der Unterschwefelsäure und der Schwefelsäure in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbunden ist. Bis jetzt sind hauptsächlich nur solche Verbindungen bekannt, welche das Diäthylstannylen im Maximum der Sättigungscapacität, d. h. als zweiatomiges Radical enthalten. Von den Verbindungen, worin dieses Radical einatomig ist, kennt man zur Zeit nur eine einzige, nämlich das

Diäthylstannylenjodür: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [Sn_2]\,J$. Diese Jodverbinduug lässt sich auch als Diäthyljodstannin: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ J \end{matrix}\right\} [Sn_2]$ d. h. als Triäthylstannin betrachten, worin 1 At. Jod die Stelle von 1 At. Aethyl einnimmt. Sie bildet sich nach Cahours[1]) zugleich mit Triäthylstanninjodid durch Eintragen von Jod in kalt gehaltenes Triäthylstannin. Wie sie von jenem zu trennen ist, darüber fehlen nähere Angaben. Cahours theilt nur mit, dass sie eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit sei, einen ausserordentlich starken Geruch besitze, denselben, welchen man auch bei Untersuchung der Producte der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatriumlegirungen beobachtet, dass sie 1,8 specif. Gewicht habe, zwischen 240° und 250° C. siede, und durch Ammoniak unter Bildung einer weissen flockigen Substanz zersetzt werde. Jod wird davon in der Wärme aufgelöst und verbindet sich damit zu Diäthylstannylenjodid.

Einen Körper von gleicher Zusammensetzung haben Cahours und Riche[2]) beim Erhitzen von Zinn mit Jodäthyl auf 150° bis 180° C. neben Diäthylstannylenjodid erhalten, und zwar besonders dann in etwas reichlicherer Menge, wenn man das Gemenge nur wenige Stunden erhitzt. Es ist ein nach Rettig riechendes Oel, welches mit Ammoniak ein amorphes, krystallisirbare Salze bildendes Oxyd liefert. Sie haben denselben Körper auch unter den Producten der Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphorzinn beobachtet.

Durch Behandlung des weiter unten beschriebenen Diäthyldimethylzinn mit Jod in der Kälte hat Frankland[3]) als Zersetzungsproducte

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 114, S. 367. — [2]) Daselbst Bd. 88, S. 317. — [3]) Daselbst Bd. 111, S. 53.

Jodmethyl und Diäthylstannylenjodür erhalten, welches nach dem Schütteln des Products mit Quecksilber und Erhitzen auf 207° C. rein zurückbleibt. Die zahlreichen Analysen dieser Verbindung stimmen sehr gut mit der Zusammensetzung jenes Diäthylstannylenjodürs überein, indessen weichen ihre Eigenschaften in mehreren Punkten von denen der von Cahours beschriebenen gleich zusammengesetzten Verbindung ab.

Frankland beschreibt sie als strohfarbene etwas ölige (Cahours als farblose leicht bewegliche) Flüssigkeit, welche bei — 13° C. noch nicht erstarrt, von stechendem und unerträglichem dem des Senföls ähnlichem Geruch, und deren Einathmen selbst bei sehr geringen Mengen heftige Reizung der Respirationsorgane bewirkt. Ihr specif. Gewicht beträgt 2,033 bei 15° C. (Cahours' Verbindung hat 1,8 specif. Gewicht), sie beginnt bei 208° C. zu sieden, lässt sich aber nicht unverändert destilliren. Schon bei 230° C. erfolgt reichliche Ausscheidung von Zinnjodid. Cahours' Verbindung dagegen siedet zwischen 240° und 250° C. und es ist nicht erwähnt, dass sie dabei Zersetzung erleide.

Wie man sieht, herrscht hier noch einiges Dunkel; eine Aufklärung durch genaue vergleichende Untersuchungen ist um so wünschenswerther, weil dadurch voraussichtlich zugleich die Frage beantwortet wird, ob das Diäthylstannylen wirklich als einatomiges Radical fungiren kann.

Diäthylstannylenoxyd[1]: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [Sn_2]\ O_2$. — Es scheidet sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung des Diäthylstannylens an der Luft als weisses, geschmack- und geruchloses Pulver aus; wird auch durch Ammoniak aus den Verbindungen desselben gefällt. Am besten stellt man es nach Cahours durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Diäthylstannylenjodid mit wässrigem, zuvor mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzten Ammoniak dar. Es scheidet sich als gallertartige Masse ab. Man bringt dieselbe auf ein Filter, wäscht sie nacheinander mit heissem Wasser und siedendem Alkohol, bis die Waschflüssigkeit frei von Ammoniak und von Jod ist, und trocknet im Wasserbade, zuletzt im Vacuum.

So dargestellt ist das Diäthylstannylenoxyd ein amorphes weisses, geruchloses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich auch in Ammoniak und in verdünnter Kalilauge[2]), leicht löslich in Säuren, mit denen es meist krystallisirende Salze bildet. Es ist nicht flüchtig, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauchs von Zinnoxyd.

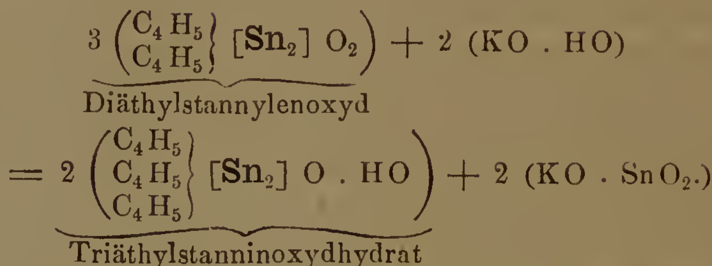
Beim Erhitzen mit überschüssigem wässrigem Kali zersetzt sich das

---

[1]) Cahours, Annalen der Chemie Bd. 114, S. 354. — Vergl. auch Löwig daselbst Bd. 84, S. 320.

[2]) Nach Strecker (Annalen der Chemie Bd. 123, S. 367) löst sich das aus alkoholischer Lösung von Diäthylstannylenjodid durch Fällen mit Kalilauge erhaltene Oxyd in überschüssiger Kalilauge wieder auf.

Diäthylstannylenoxyd in Triäthylstanninoxydhydrat, welches überdestillirt und zinnsaures Kali:



$$3\underbrace{\left(\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,O_2\Big)}_{\text{Diäthylstannylenoxyd}} + 2\,(KO\,.\,HO)$$

$$= 2\underbrace{\left(\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,O\,.\,HO\Big)}_{\text{Triäthylstanninoxydhydrat}} + 2\,(KO\,.\,SnO_2.)$$

Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Diäthylstannylenoxyd bei gelindem Erwärmen lebhaft ein, und verwandelt sich damit in Phosphoroxychlorid und Diäthylstannylenchlorid, welches aus dem Destillat auskrystallisirt.

Die Salze des Diäthylstannylenoxyds sind meist in Wasser löslich und grösstentheils gut krystallisirend. Man erhält sie leicht durch Auflösen des Oxyds in verdünnten Säuren, besonders bei gelindem Erwärmen. Durch Erhitzen erleiden sie Zersetzung, wobei der stechende Geruch auftritt, welcher die Triäthylstannin-Verbindungen charakterisirt. Cahours hat folgende Salze dargestellt.

Schwefelsaures Diäthylstannylenoxyd: $(C_4H_5)_2\,[Sn_2]\,O_2\,.\,S_2O_6$ bildet sich durch Auflösen des Oxyds in warmer verdünnter Schwefelsäure; es setzt sich beim freiwilligen Verdunsten in schönen Krystallblättchen ab, ist in Wasser und Alkohol löslich.

Salpetersaures Diäthylstannylenoxyd: $(C_4H_5)_2\,[Sn_2]\,O_2\,.\,2\,NO_5$. Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in ziemlich grossen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schmilzt beim Erhitzen, decrepitirt dann, und zersetzt sich unter Bildung gasförmiger, nach Salpeteräther riechender Producte.

Basisches salpetersaures Diäthylstannylenoxyd: $(C_4H_5)_2\,[Sn_2]\,O_2\,.\,\left\{\begin{matrix}NO_5\\HO\end{matrix}\right.$ (Strecker[1]). Es entsteht, wenn man die alkoholische Lösung des unten beschriebenen Oxychlorids mit soviel salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis alles Chlor ausgefällt ist, und krystallisirt hernach beim Verdunsten aus. Es ist in Wasser beinahe unlöslich; die Krystalle lassen sich daher durch Waschen mit Wasser leicht reinigen.

Oxalsaures Diäthylstannylenoxyd: $(C_4H_5)_2\,[Sn_2]\,O_2\,.\,C_4O_6$. Es ist in Wasser unlöslich und fällt beim Vermischen der Jodverbindung mit oxalsaurem Ammoniak als blendend weisses amorphes Pulver nieder. Man kann es auch direct aus dem Oxyd durch Digeriren mit wässriger Oxalsäure darstellen.

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 123, S. 369.

Ameisensaures Diäthylstannylenoxyd: $(C_4H_5)_2$ [Sn_2] $O_2 . 2 HC_2O_3$. Diäthylstannylenoxyd löst sich in verdünnter warmer Ameisensäure leicht auf. Bei zunehmender Sättigung scheidet sich das Salz als farbloses dickliches Oel ab, welches beim Erkalten zu einer krystalllinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in farblosen durchsichtigen Prismen. Es löst sich wenig in Wasser, besonders kaltem, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen erfährt es partielle Zersetzung, ein Theil sublimirt unverändert.

Essigsaures Diäthylstannylenoxyd: $(C_4H_5)_2$ [Sn_2] $O_2 . 2 C_4H_3O_3$, scheidet sich beim Eintragen des Oxyds in siedende verdünnte Essigsäure als dickes, beim Erkalten krystallisirendes Oel aus. Aus der darüberstehenden Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten noch mehr Krystalle ab, welche besser ausgebildet sind. Durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten erhält man das Salz in schönen durchsichtigen Prismen oder Tafeln. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether.

Die buttersauren und valeriansauren Salze des Diäthylstannylenoxyds sind den vorigen beiden ganz ähnlich.

Weinsaures Diäthylstannylenoxyd, durch Eintragen des Oxyds in siedende Weinsäurelösung erhalten, krystallisirt beim Erkalten in kleinen harten deutlichen Prismen.

Ebenso verhält sich das citronensaure Salz.

Diäthylstannylenchlorid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ [Sn_2] Cl_2. Es krystallisirt aus der Auflösung des Oxyds in verdünnter Salzsäure beim Abdampfen in gelinder Wärme oder im Vacuum, in langen farblosen Nadeln oder Tafeln. Besonders schön in langen silberweissen Krystallnadeln erhält man es, wenn die Salzsäure zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war. Es schmilzt gegen 60° C., siedet bei 220° C. ohne Zersetzung und sublimirt schon bei gelindem Erhitzen in blendend weissen dünnen Nadeln. Es ist in Wasser, namentlich bei Siedhitze ziemlich löslich, leichter löslich in Alkohol und Aether. Seine Dampfdichte, bei 282° C. bestimmt, ist gleich 8,618 gefunden (berechnet: 8,553).

Diäthylstannylenoxychlorid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ [Sn_2] O Cl. Wird eine Lösung der vorigen Verbindung zur Hälfte mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag zu der andern Hälfte gesetzt, und das Gemisch erwärmt, so erhält man eine Lösung, woraus beim Verdampfen das Oxychlorid auskrystallisirt. Dasselbe lässt sich noch einfacher durch Zusatz von Ammoniak zu einer ziemlich concentrirten alkoholischen Lösung des Chlorids, bis eine dauernde Trübung eintritt, gewinnen. Es krystallisirt beim Erkalten in weissen Blättchen aus. Aus der salzsauren Lösung desselben krystallisirt Diäthylstannylenchlorid.

Diäthylstannylenbromid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ [Sn_2] Br_2, ist der vorigen

Verbindung sehr ähnlich, krystallisirt in langen weissen Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist es geruchlos oder besitzt nur einen sehr schwachen campherartigen Geruch. Es schmilzt schon bei schwachem Erwärmen, siedet bei 233° C., löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Seine Dampfdichte ist bei 295° C. gleich 11,64 gefunden (berechnet: 11,489).

Das Diäthylstannylenbromid bildet sich direct auch durch Einwirkung von Bromäthyl auf Zinn, wenn man beide in hermetisch verschlossenen Röhren 30 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Es resultirt neben gasförmigen Producten eine grünliche Flüssigkeit, in welcher weisse Krystalle jener Verbindung schwimmen.

Diäthylstannylenjodid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,J_2$. Man erhält diese von Frankland entdeckte Verbindung am besten durch 20- bis 30stündiges Erhitzen von 1 Thl. fein zertheiltem Zinn mit $2^1/_2$ bis 3 Thln. Jodäthyl auf 150° C. (Cahours). Das Zinn wird dabei vollständig consumirt und der Inhalt der Röhren besteht nach dem Erkalten aus einer weissen, in langen, stark glänzenden Nadeln krystallisirenden Substanz, Diäthylstannylenjodid, und einer gelblichen leicht beweglichen Flüssigkeit, einer Mischung von unverändertem Jodäthyl und Triäthylstanninjodid, aus welcher sich, nachdem sie von jenen Krystallen abgegossen ist, beim ruhigen Stehen noch mehr von diesen absetzt. Bei der fractionirten Destillation geht zuerst Jodäthyl, hernach bei gegen 230° C. das Triäthylstanninjodid über. Dann steigt die Temperatur rasch auf 245° C.; was bei dieser Temperatur übergeht, erstarrt beim Erkalten vollständig, und ist reines Diäthylstannylenjodid.

Nach Frankland lässt sich die hohe Temperatur auch durch intensives Sonnenlicht ersetzen, indem man die in einer Röhre eingeschmolzene Mischung von Jodäthyl und überschüssigem Zinn bei einer die Lufttemperatur um 20° bis 30° C. übersteigenden Wärme in die Nähe des Brennpunktes eines grossen parabolischen Hohlspiegels bringt und wenige sonnige Tage daselbst verweilen lässt.

Statt des reinen Zinns kann man auch eine 2 Procent Natrium enthaltende Legirung desselben anwenden, und es genügt dann, das Jodäthyl 24 Stunden damit auf 130° C. zu erhitzen, aber in diesem Falle bildet sich neben dem Diäthylstannylenjodid eine noch grössere Menge Triäthylstanninjodid.

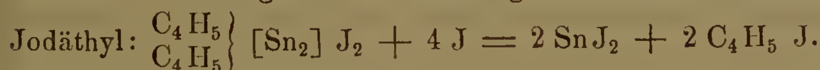
Das Diäthylstannylenjodid bildet sich leicht auch aus dem Triäthylstannin oder dem Triäthylstanninjodid, wenn man so lange Jod einträgt, als noch die braune Farbe verschwindet. In beiden Fällen entsteht als zweites Zersetzungsproduct Jodäthyl.

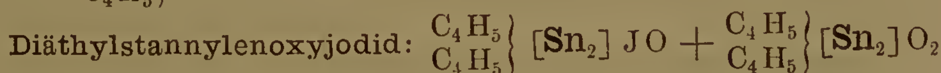
Das rohe Diäthylstannylenjodid wird zur Reinigung und besonders zur Trennung von dem anhaftenden Triäthylstanninjodid aus gewöhnlichem warmem Alkohol umkrystallisirt, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst und nochmals umkrystallisirt.

Es krystallisirt in schönen langen, leicht zerreiblichen Prismen, ist im reinen Zustande völlig geruchlos, schmilzt bei 42° C. zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, siedet bei 245° C. und destillirt unverändert über. Es ist in kaltem Wasser wenig, bei Siedhitze in erheblicher Menge darin löslich, leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether..

Das Diäthylstannylenjodid wird in wässriger Lösung bei Siedhitze zersetzt in Jodwasserstoffsäure und Diäthylstannylenoxyd, welches niederfällt (Frankland).

Es wurde zuvor erwähnt, dass das Diäthylstannylenjodid aus dem Triäthylstannin, sowie aus der Jodverbindung dieses Radicals durch Behandlung mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme entsteht. Cahours hat weiter beobachtet, dass das Diäthylstannylenjodid, wenn man das Jod bei höherer Temperatur darauf einwirken lässt (wenn man es etwa mit dem gleichen Gewichte Jod in zugeschmolzenen Röhren erhitzt) eine noch weiter gehende Zersetzung erfährt, nämlich in Zinnjodid und


Jodäthyl: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,J_2 + 4\,J = 2\,SnJ_2 + 2\,C_4H_5\,J$.


Diäthylstannylenoxyjodid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,JO + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,O_2$

Diese unlängst von Strecker[1]) beschriebene Verbindung ist schon früher von Löwig beobachtet, welcher sie damals für sauerstofffrei hielt und Aethylenstannäthyljodid genannt hat. Man erhält sie leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Diäthylstannylenjodid zu $^3/_4$ Thln. mit Ammoniak übersättigt und das niedergefallene gut ausgewaschene Diäthylstannylenoxyd mit dem anderen Viertheil jener Lösung digerirt. Es löst sich darin auf, und beim Verdampfen scheidet sich dann das gebildete Oxyjodid in farblosen Krystallen ab.

Noch leichter gelingt die Darstellung auf die Weise, dass man eine concentrirte warme Lösung des Diäthylstannylenjodids tropfenweise mit wässrigem Ammoniak versetzt, bis eine beim Schütteln nicht mehr verschwindende Trübung eintritt. Man fügt dann noch einige Tropfen der Lösung des Diäthylstannylenjodids hinzu und lässt erkalten. Der reichliche krystallinische Absatz wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das Oxyjodid krystallisirt in deutlichen langen Prismen, ist in kaltem Wasser nur wenig, leichter in Alkohol und Aether löslich.

Diäthylstannylencyanjodid[2]): $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]\,C_2N,\,J$. — Es entsteht durch Erhitzen gleicher Aequivalente von Diäthylstannylenjodid und Cyansilber, mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt, in hermetisch verschlossenen Röhren auf etwa 108° C. Hierbei zersetzt sich nur die Hälfte der zusammengebrachten Substanzen. Beim nach-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. 123, S. 367. — [2]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 62, S. 257. — Auch in Annalen der Chemie Bd. 122, S. 48.

herigen Eindampfen der filtrirten alkoholischen Lösung scheidet sich das gebildete Cyanjodid als krystallinisches Pulver ab.

Diäthylstannylenrhodanid[1]: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2](C_2NS_2)_2$. Das Jodid wird in alkoholischer Lösung von Silberrhodanid vollständig in Diäthylstannylenrhodanid umgewandelt, wenn man das Gemisch längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren sich überlässt. Letzteres setzt sich beim Verdampfen der filtrirten alkoholischen Lösung in schönen, farblosen Krystallen ab, von lauchartigem, beim Erwärmen stärker hervortretendem Geruch. Bei stärkerem Erhitzen schwärzen sich die Krystalle und geben übelriechende Producte aus. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser muthmaasslich unlöslich. In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid die für die Rhodanverbindungen charakteristische blutrothe Färbung.

Cyansaures Diäthylstannylenoxyd bildet sich nebst Jodsilber bei Behandlung der alkoholischen Lösung des Jodids mit cyansaurem Silberoxyd, und setzt sich beim nachherigen Verdampfen der Lösung krystallinisch ab.

Diäthylstannylensulfid fällt nach Frankland beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung eines Diäthylstannylenoxydsalzes als weisser Niederschlag zu Boden; derselbe ist in verdünnten Säuren und Ammoniak unlöslich, in concentrirter Salzsäure, Kalilauge und den Schwefelalkalien löslich. Aus den beiden letzten Lösungen wird es unverändert wieder gefällt. — Getrocknet ist es ein weisses, amorphes Pulver, von stechendem, faulem Meerrettig ähnlichem, ekelhaftem Geruch. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufschäumen und zersetzt sich unter Ausstossung unerträglich riechender Dämpfe. — Von Salpetersäure wird es unter Bildung von Zinnoxyd zersetzt.

Dimethylstannylen[2].

Syn. Stannmethyl. — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[Sn_2]$. — Auf eine 20 Procent Natrium enthaltende gepulverte Legirung dieses Metalls mit Zinn wirkt Jodmethyl, nachdem es damit zu einem dünnen Brei angerührt ist, bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein. Wird jene Mischung in hermetisch verschlossenen Röhren längere Zeit auf 130° C. erhitzt, das Product dann mit wasserfreiem Aether behandelt, und die ätherische Lösung im Kohlensäurestrom bei gelinder Wärme verdampft, so bleibt eine ölige, schwere, etwas nach Schimmel riechende Flüssigkeit, welche Silbersalze sofort unter Ausscheidung von schwarzem pulvrigen

[1]) Cahours a. a. O. — [2]) Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] Bd. 58, S. 67. — Auch in Annalen der Chemie Bd. 114, S. 371.

Silber reducirt. Dies ist Dimethylstannylen, mit wenig Tetramethylzinn verunreinigt, welches letztere durch Erhitzen auf 145° C. davon getrennt werden kann, bei welcher Temperatur es abdestillirt.

Das Dimethylstannylen ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es wird beim Erhitzen theilweise zersetzt; überhaupt stimmt es in seinem Verhalten mit dem Diäthylstannylen sehr nahe überein.

Dimethylstannylenoxyd (Stannmethyloxyd): $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ [Sn_2] O_2. Es wird aus der Lösung der entsprechenden Jodverbindung mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der weisse Niederschlag wird abfiltrirt, mit etwas alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Silberlösung keine Fällung mehr giebt, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst und getrocknet. Es ist ein weisses amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten wässrigen Alkalien. Beim Erhitzen wird es zersetzt unter Verbreitung eines starken durchdringenden Geruchs, welcher vom gebildeten Trimethylstanninoxyd herrührt.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzkali zersetzt es sich wie die Aethylverbindung (s. d. S. 934) in zinnsaures Kali und Trimethylstanninoxydhydrat.

Fünffach-Chlorphosphor verwandelt sich damit in Phosphoroxychlorid und Dimethylstannylenchlorid.

Säuren lösen das Oxyd leicht auf und geben damit grösstentheils sehr schön krystallisirende Salze.

Schwefelsaures Dimethylstannylenoxyd: $(C_2H_3)_2$ [Sn_2] $O_2 . S_2O_6$. Wird durch Auflösen des Oxyds in wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder durch doppelte Zersetzung der alkoholischen Lösung des Jodids mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten, und setzt sich beim Verdunsten der Lösungen im trocknen Vacuum oder im Exsiccator in prächtigen Krystallen von beträchtlicher Grösse ab. Dieselben werden an der Luft matt. Es löst sich leicht, besonders in heissem Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es vollständig zerlegt.

Ameisensaures Dimethylstannylenoxyd: $(C_2H_3)_2$ [Sn_2] $O_2 . 2\,HC_2O_3$. Es krystallisirt aus der Auflösung des Oxyds in verdünnter Ameisensäure beim Verdunsten in schönen Prismen. Um es vollkommen rein zu haben, löst man die ausgepressten Krystalle in Alkohol auf, und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Es scheidet sich dann in deutlichen durchsichtigen Prismen aus, welche an der Luft opalisirend werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich nur theilweise, der grösste Theil sublimirt unverändert in dünnen Nadeln.

Essigsaures Dimethylstannylenoxyd: $(C_2H_3)_2$ [Sn_2] $O_2 . 2\,C_4H_3O_3$, gleicht durchaus dem vorigen Salz. — Auch das buttersaure Salz verhält sich beiden sehr ähnlich. — Die Verbindungen des Dimethylstannylenoxyds mit Valeriansäure und Caprylsäure sind in Al-

kohol löslich und krystallisiren in gleichen Formen, wie das ameisensaure und essigsaure Salz.

Dimethylstannylenchlorid: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ $[Sn_2]$ Cl_2. Es krystallisirt aus der Lösung des Oxyds in überschüssiger Salzsäure beim Verdunsten in schönen Prismen, die bei 90° C. schmelzen, siedet zwischen 188° und 190° C., ist in Wasser, leichter noch in Alkohol und Aether löslich. Die Dampfdichte, bei 265° C. bestimmt, ist gleich 7,731 gefunden (berechnet: 7,572).

Dimethylstannylenbromid: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ $[Sn_2]$ Br_2, wird wie die vorige Verbindung dargestellt. Man erhält es durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein in schönen farblosen Prismen, die mit denen der Chlorverbindung isomorph sind. Es ist ziemlich leicht in Wasser, leichter noch in Alkohol löslich, siedet zwischen 208° und 210° C., und destillirt unverändert ab.

Dimethylstannylenjodid [1]: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ $[Sn_2]$ J_2. — Seine Darstellung ist bereits S. 930 bei der des Trimethylstanninjodids beschrieben. Die gesammelten Krystalle dieser Verbindung werden zur weiteren Reinigung zwischen Fliesspapier abgepresst, bis sie nichts mehr an dasselbe abgeben, und dann in einer Mischung von Alkohol und Aether bis zur Sättigung gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten der filtrirten Lösung in flachen Krystallisationsgefässen über Schwefelsäure, unter sorgfältigem Ausschluss des Lichtes, setzt sich die Verbindung in sehr scharf ausgebildeten, schiefen rhombischen Krystallen von beträchtlicher Grösse ab, die an der Luft etwas opalisiren.

Es schmilzt bei 30° C. zu einer dem geschmolzenen Schwefel gleichenden Flüssigkeit, die beim langsamen Erkalten zu schönen rhombischen Prismen erstarrt. Giesst man, nachdem die Krystallisation der erkaltenden Flüssigkeit begonnen hat, die noch flüssige Masse ab, so erhält man eine prächtige, der des Wismuths zu vergleichende Krystallisation.

Es hat 2,872 specif. Gewicht bei 22° C., siedet constant bei 228° C., löst sich leicht in Wasser, besonders in warmem, in beträchtlicher Menge auch in Alkohol, Holzgeist, Aether und Aceton.

Am Lichte färbt es sich, besonders im gelösten Zustande braun. — Ammoniak zersetzt es in wässeriger Lösung unter Ausscheidung von Dimethylstannylenoxyd.

Tetraäthylzinn [2].

Syn. Distannäthyl. — Zusammensetzung: $(C_4H_5)_4$ $[Sn_2]$. — Diese Zinnverbindung ist nicht wie das Diäthylzinn oder Triäthyl-

---

[1]) Cahours und Riche, Annalen der Chemie Bd. 88, S. 316. — Cahours, daselbst Bd. 114, S. 367. — [2]) Buckton, Annalen der Chemie Bd. 109, S. 225

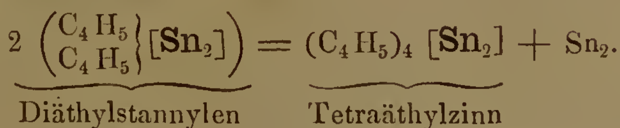
zinn ein Radical, sondern gehört zu den sogenannten indifferenten Stoffen. Die Sättigungscapacität des Doppelatoms Zinn ist hier durch die Aufnahme von 4 Atomen Aethyl im Maximum befriedigt.

Es ist eine klare, farblose, bei — 13° C. noch nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem ätherartigem Geruch, und schwach metallischem, jedoch nicht unangenehmem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,187 bei 23° C., seine Dampfdichte ist gleich 8,021 gefunden (berechnet: 8,061). Es siedet bei 181° C. und destillirt unverändert über; ist in Wasser unlöslich, mit Aether leicht mischbar. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit dunkler, tief blau gesäumter Flamme unter Ausstossung weisser Zinnoxyddämpfe. Im Sauerstoff verbrennt es mit glänzenderem Lichte, und zeigt eine weisse blau gesäumte Flamme.

Das Tetraäthylzinn erhält man leicht durch Behandlung von Triäthylstanninjodid oder Aethylstannylenjodid mit Aethylzink. Nach Frankland trägt man Diäthylstannylenjodid (etwa 2 Unzen) nach und nach in eine ätherische starke Lösung von Aethylzink. Die Krystalle lösen sich darin rasch und unter mässiger Wärmeentwickelung auf, und die Flüssigkeit nimmt zuletzt Syrupconsistenz an. Das Aethylzink muss hierbei im Ueberschuss bleiben, und deshalb mit dem Zusatz der Jodverbindung inne gehalten werden, ehe eine Probe der dicklichen Flüssigkeit aufhört, mit Wasser aufzubrausen. Das Product wird alsdann der Destillation unterworfen, und das zwischen 180° und 200° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. Dieser ziemlich beträchtliche Theil des Destillats wird mit Wasser gewaschen, wobei unter Aufschäumen durch Zersetzung beigemengten Aethylzinks Zinkoxyd sich ausscheidet, welches hernach mit etwas Essigsäure aufgenommen wird.

Die schwere ätherartige Flüssigkeit wird von der darüber stehenden Wasserschicht getrennt, durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Was bei 181° C. übergeht, ist reines Tetraäthylzinn. — Auf ganz ähnliche Weise gewinnt man dasselbe aus dem Triäthylstanninjodid.

Es bildet sich ferner bei der Destillation des nicht unzersetzbar flüchtigen Diäthylstannylens (Cahours), welches sich dabei in Tetraäthylzinn und metallisches Zinn spaltet:



$$\underbrace{2\left(\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\Big\}[Sn_2]\right)}_{\text{Diäthylstannylen}} = \underbrace{(C_4H_5)_4\,[Sn_2]}_{\text{Tetraäthylzinn}} + Sn_2.$$

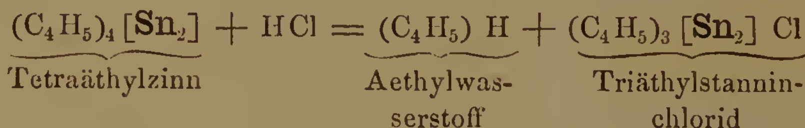
Das Tetraäthylzinn vereinigt sich direct mit Chlor, Jod u. s. w., aber nicht ohne eine oder mehrere Atome Aethyl zu verlieren. Behandelt man es mit Jod, so löst sich dasselbe unter tief brauner Färbung, welche indessen allmälig wieder verschwindet, und wenn mit dem Zusatz desselben so lange fortgefahren wird, bis keine Entfärbung mehr eintritt,

---

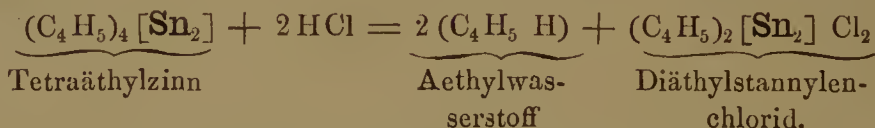
und Bd. 112, S. 223. — Frankland, daselbst Bd. 111, S. 46. — Cahours, daselbst Bd. 114, S. 251 und Bd. 122, S. 61.

so hat man als Zersetzungsproduct einerseits Jodäthyl, anderseits Triäthylstanninjodid, die S. 932 beschriebene Verbindung: $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\ J\end{matrix}\right\}[Sn_2]$ und Diäthylstannylenjodid. — Aehnlich verhält sich die Verbindung gegen Brom.

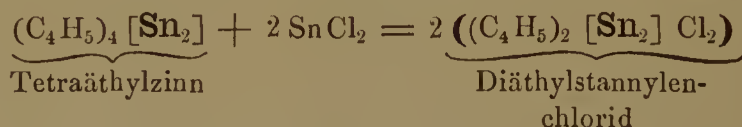
Concentrirte wässrige Salzsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein. Werden beide Flüssigkeiten über Quecksilber gemischt und auf 80° bis 90° C. erhitzt, so erfolgt eine langsame Gasentwickelung und erst nach 12 bis 18 Stunden ist die Reaction beendet. Die Producte sind Aethylwasserstoff und Triäthylstanninchlorid:

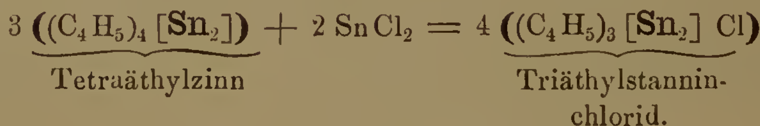


Dieselbe Umwandlung erfährt das Tetraäthylzinn, wenn man es mit käuflicher Salzsäure in starken Glasröhren eingeschmolzen kurze Zeit auf 100° C. erhitzt. Bei längerer Einwirkung und unter Anwendung einer grösseren Menge Salzsäure entsteht krystallisirendes Diäthylstannylenchlorid:



Das Tetraäthylzinn vereinigt sich direct mit Zinnchlorid, und es entstehen je nach dem Mengenverhältnisse der beiden Körper Diäthylstannylenchlorid oder Triäthylstanninchlorid:





Titanchlorid [1]) und Tetraäthylzinn wirken in der Kälte nicht auf einander ein; erst beim Erwärmen der Mischung erfolgt Reaction unter reichlicher Entwickelung von Chloräthylgas. Der Process verläuft glatt; die Zersetzungsproducte sind Triäthylstanninjodid, Chloräthyl und Titansesquichlorid.

Wie es scheint, ist noch nicht versucht, wie nascirender Wasserstoff sich gegen Tetraäthylzinn, Triäthylstannin, Diäthylstannylen und deren Verbindungen verhält. Muthmaasslich lassen sich auf diese Weise die

---

[1]) Buckton, Journal of the Chemic. Society [2.] Bd. 1, S. 23.

Verbindungen: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[Sn_2]$, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}[Sn_2]$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}[Sn_2]$ erzeugen, welche letztere bei Behandlung mit Jod die dem Propyljodid: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}[C_2]J$ correspondirende Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}[Sn_2]J$ (s. S. 921) liefern würde.

Tetramethylzinn.

Syn. Distannmethyl. — Zusammensetzung: $(C_2H_3)_4[Sn_2]$. — Es bildet sich nach Cahours zugleich mit dem Dimethylstannylen bei der S. 938 beschriebenen Darstellung des letzteren, und kann durch Erhitzen des Products auf 140° bis 145° C. von demselben getrennt werden. Das Tetramethylzinn destillirt bei dieser Temperatur ab als ölige mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von ätherartigem Geruch. Jod erzeugt damit Jodmethyl und Trimethylstanninjodid. Ueberhaupt verhält es sich dem Tetraäthylzinn ganz ähnlich. Man wird es auch aus dem Triäthylstanninjodid und Diäthylstannylenjodid durch Behandlung mit Jodäthyl erhalten.

Triäthylmethylzinn.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[Sn_2]$. — Es entsteht durch Einwirkung von Methylzink auf Triäthylstanninjodid (Cahours[1]). Beide wirken sogleich auf einander ein. Man fügt letzteres mit Vorsicht und unter guter Abkühlung dem Methylzink hinzu, welches hierbei im Ueberschuss bleiben muss.

Nach beendeter Einwirkung wird die Flüssigkeit mit schwach angesäuertem Wasser behandelt, um das überschüssige Methylzink zu entfernen, wobei sich zugleich das Triäthylmethylzinn als schweres Oel abscheidet. Es wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Rectification gereinigt.

Es ist eine farblose, schwach ätherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, siedet bei 163° C., zerlegt sich bei Behandlung mit Jod in Triäthylstanninjodid und Jodmethyl.

Trimethyläthylzinn.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Sn_2]$. — Seine Darstellung aus

[1]) Annalen der Chemie Bd. 122, S. 60.

Trimethylstanninjodid und Aethylzink und seine Reinigung geschicht genau so wie bei der vorhergehenden Verbindung angegeben ist (Cahours[1]). Es ist ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von ätherartigem, etwas stechendem Geruch, hat 1,243 specif. Gewicht, siedet zwischen 125° und 128° C. Seine Dampfdichte ist gleich 6,715 (bei 200° C. bestimmt) gefunden (berechnet: 6,69). Durch Jod wird es in Trimethylstanninjodid und Jodäthyl zersetzt.

Diäthyldimethylzinn.

Syn. Zinnäthylomethylid (Frankland[2]). — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}[Sn_2]$. — Es entsteht durch Einwirkung von Methylzink auf Diäthylstannylenjodid, wenn man letzteres unter Abkühlung des Gefässes nach und nach in ätherische Lösung von Methylzink, welches im Ueberschuss bleiben muss, einträgt. Das Product wird destillirt; dabei geht mit Hinterlassung von Jodzink alles Flüchtige unter 140° C. über. Das Destillat wird zur Entfernung des noch beigemischten Methylzinks mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die ausgeschiedene ölartige Verbindung ist Diäthyldimethylzinn; sie wird mit dem sechs- bis achtfachen Volumen Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Nach Entfernung des zuerst übergehenden, Aether enthaltenden Destillats wird das, was zwischen 143° und 148° C. abdestillirt, gesondert aufgefangen.

Das so gereinigte Diäthyldimethylzinn ist eine klare, farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schwachem ätherartigem Geruch und etwas metallischem Geschmack. Es hat 1,232 specif. Gewicht bei 19° C., bleibt bei — 13° C. noch flüssig, siedet zwischen 144° und 146° C. Seine Dampfdichte ist (bei 199° C. bestimmt) gleich 6,838 gefunden (berechnet: 7,09).

Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt an der Luft mit ähnlichen Erscheinungen, wie das Tetraäthylzinn. Auch in seinem Verhalten gegen die Haloide stimmt es mit diesem überein.

Es löst Jod mit prächtig carmoisinrother Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam verschwindet. Ist indessen die Reaction durch gelindes Erwärmen einmal eingeleitet, so schreitet sie auch in der Kälte ziemlich rasch vorwärts. Wird auf diese Weise die Verbindung so lange mit Jod behandelt, bis sie sich nicht mehr entfärbt, alsdann das überschüssige Jod durch Schütteln mit Quecksilber entfernt und das Product destillirt, so geht zuerst Jodmethyl über. Die Temperatur steigt rasch auf 207° C., ohne dass eine erhebliche Menge sich weiter verflüchtigt. Was in der Retorte zurückbleibt, ist das S. 932 beschriebene Diäthylstannylenjodür.

---

[1]) A. a. O. S. 59. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 111, S. 50.

Wässerige Salzsäure wirkt auf Diäthyldimethylzinn leichter ein als auf Tetraäthylzinn. Beim Erhitzen der Mischung erfolgt reichliche Gasentwickelung unter Bildung eines krystallinischen Salzes. Frankland hat durch einen besonderen Versuch ermittelt, dass von den vier Atomen der in dem Diäthyldimethylzinn enthaltenen Alkoholradicale genau $1/4$ austritt, doch besteht das entwickelte Gas nicht aus reinem Methylwasserstoff oder Aethylwasserstoff, sondern aus einem Gemenge beider, worin Aethylwasserstoff vorherrscht und etwa 81 Proc. beträgt.

Amylzinnverbindungen.

Den Aethyl- und Methylzinnverbindungen entsprechende, Amyl enthaltende organische Zinnradicale und deren Verbindungen sind von Arno Grimm [1]) beschrieben. Die von ihm befolgte Darstellungsmethode ist im Princip die nämliche, welche Cahours zur Darstellung seiner Aethyl- und Methylzinnverbindungen angewandt hat, und stimmt fast genau mit derjenigen überein, welche zuerst Löwig zu gleichem Zwecke befolgte. A. Grimm hat ausser dem Triamylstannin und Diamylstannylen noch ein Monoamylstannyl: $(C_{10}H_{11})\,Sn_2$, nebst Verbindungen, und zwei angeblich verschiedene Radicale von der Zusammensetzung des Diamylstannylens beschrieben, sodann auch angegeben, vom Tetraamylzinn Verbindungen erhalten zu haben.

Wennschon die Existenz organischer einatomiger resp. dreiatomiger Zinnradicale von der Zusammensetzung jenes Monoamylstannyls sehr wahrscheinlich ist, so werden voraussichtlich doch mehrere der beschriebenen Amylzinnverbindungen nach Wiederholung der Versuche eine andere Deutung erfahren, besonders nachdem Strecker [2]) durch Versuche gezeigt hat, dass seine früher ausgesprochenen Vermuthungen [3]) über die Zusammensetzung mehrerer diesen Amylzinnverbindungen correspondirender und nach demselben Verfahren gewonnener Aethylzinnverbindungen Löwig's richtig sind (vergl. Diäthylstannylenoxyjodid S. 937). — Ich beschränke mich deshalb hier auf kurze Mittheilung der Angaben, welche Grimm über die Verbindungen gemacht hat, die muthmaasslich Triamylstannin und Diamylstannylen enthalten. Die Radicale selbst sind nach ihm fettartige schmierige Massen, in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich, und in Alkohol um so weniger löslich, je mehr Zinn sie enthalten. In ätherischer Lösung oxydiren sie sich beim freiwilligen Verdunsten rasch.

Das **Triamylstanninoxyd**: $(C_{10}H_{11})_3\,[Sn_2]\,O$, ist eine dickölige durchsichtige Masse, vereinigt sich mit Schwefelsäure zu einem amorphen

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. 62, S. 385 ff. — Im Auszuge Annalen der Chemie Bd. 92, S. 384 ff. — [2]) Annalen der Chemie Bd. 123, S. 365. — [3]) Daselbst Bd. 105, S. 310.

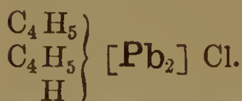
Salz; das Chlorid ist ein schwach gelb gefärbtes, klares, in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Oel.

Das **Diamylstannylenoxyd**: $(C_{10}H_{11})_2\ [Sn_2]\ O_2$, ist ein blendend weisses, amorphes, geruchloses Pulver, in siedendem Wasser etwas löslich, in Aether fast unlöslich. — Sein schwefelsaures Salz ist ebenfalls weiss, amorph, in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in Alkohol. — Die Chlorverbindung ist über 15° C. ein dickes durchsichtiges Oel, welches bei + 5° C. krystallinisch erstarrt, von schwachem kampherartigen Geruch, leicht löslich in Alkohol und Aether, brennt mit heller grün gesäumter Flamme.

Das **Tetraamylzinn** beschreibt Grimm als farbloses in Alkohol und Aether lösliches Oel.

Organische Bleiverbindungen.

Von den organischen Bleiverbindungen sind bis jetzt nur solche bekannt, welche das vieratomige Doppelatom Blei: Pb_2, in Verbindung mit drei Atomen eines Alkoholradicals und ausserdem je ein Atom Sauerstoff, Chlor etc. enthalten, und demnach den Triäthylstanninverbindungen entsprechen, und ferner solche, welche das Doppelatom Blei in Verbindung mit vier Alkoholradicalen enthalten. Den Diäthylstannylenverbindungen correspondirende organische Bleiverbindungen sind noch nicht dargestellt. Auch fehlen diejenigen organischen Bleiverbindungen, welche neben den Alkoholradicalen zugleich Wasserstoffatome führen z. B. ein Aethylplumbinoxydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}[Pb_2]\ O\ .\ HO$ oder Diäthylplumbinchlorid:



$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[Pb_2]\ Cl.$

Dem bei Beschreibung der organischen Zinnverbindungen befolgten Nomenclaturprincip gemäss bezeichne ich das hypothetische primäre (typische) Radical: $H_3\ [Pb_2]$, mit dem Namen Plumbin, und nenne die davon derivirenden organischen Radicale, welche an Stelle der drei Wasseratome eben so viele Atome Aethyl und Methyl enthalten: $(C_4H_5)_3\ [Pb_2]$ und $(C_2H_3)_3\ [Pb_2]$, Triäthylplumbin und Trimethylplumbin.

Triäthylplumbin [1]).

Syn. Sesquiplumbäthyl. — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Pb_2].$

---

[1]) Löwig, Journal für prakt. Chemie Bd. 60, S. 304 ff. — Im Auszuge Annalen der Chemie Bd. 88, S. 318. — Buckton, Annalen der Chemie Bd. 112,

Man erhält es durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium, am besten auf eine solche, welche Blei und Natrium im Verhältniss von 2 Atom des ersteren zu 3 Atom des letzteren enthält, welche demnach aus 3 Thln. Blei und 1 Thl. Natrium besteht. Zur Darstellung derselben empfiehlt Klippel folgendes Verfahren.

Man bringt das Blei in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen, nimmt denselben alsdann aus dem Feuer, und trägt die abgewogene Menge Natrium, noch vom Steinöl befeuchtet, in kleinen Stücken unter stetem Umrühren mit einem eisernen Draht oder Stäbchen, nach und nach ein. Die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung beider Metalle ist so beträchtlich, dass das Steinöl sich entzündet. Durch die hierbei sich bildenden Gase wird die Legirung vor der Oxydation geschützt. — Nachdem alles Natrium eingetragen ist, soll man den Tiegel mit trocknem warmen Sand füllen und langsam erkalten lassen. — Derselbe wird nach dem Erkalten zerschlagen, die schön krystallisirte Legirung in einem trocknen warmen Mörser unter Hinzufügung von etwas getrocknetem Sand möglichst rasch zu feinem Pulver zerstossen, was mit einer nicht unbeträchtlichen Wärmeentwickelung verbunden ist, und in einem luftdicht verschlossenen, mit Kohlensäure gefülltem Gefässe aufbewahrt (Klippel).

Zur Darstellung des Triäthylplumbins wird die gepulverte Legirung in einem etwa 100 Cc. fassenden Kölbchen mit Jodäthyl vollständig durchfeuchtet und das Kölbchen rasch mit dem unteren Ende eines guten Liebig'schen Kühlapparates verbunden, so dass das sich verflüchtigende Jodäthyl immer wieder zurückfliesst. — Wenn die Legirung gut bereitet war, so tritt fast augenblicklich eine äusserst heftige Reaction ein.

Durch Hinzufügung von einigen Tropfen Weingeist erkennt man hernach leicht, ob noch unveränderte Legirung vorhanden ist, und befördert dadurch, wenn dies der Fall ist, die weitere Zersetzung. Der Ueberschuss von Jodäthyl wird zuletzt im Wasserbade abdestillirt.

Der trockne Inhalt des Kölbchens wird nun in einem trocknen Cylinder mit Aether tüchtig durchgeschüttelt, wobei das gebildete Triäthylplumbin in Lösung geht. Das Schütteln wird mit einer neuen Quantität Aether wiederholt, welcher noch etwas davon auszieht.

Man versetzt darauf die in einen Kolben gebrachten vereinigten ätherischen Auszüge mit etwas Wasser und destillirt den Aether im Wasserbade ab. Wenn derselbe beinahe ganz abdestillirt ist, so scheidet sich das Triäthylplumbin ölartig unter dem Wasser ab.

Es ist ein ziemlich dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes durchsichtiges, ölartiges Liquidum von 1,471 specif. Gewicht bei 10° C., in Wasser unlöslich, und auch in Alkohol ziemlich schwer löslich, sehr leicht löslich in Aether. — Es ist wenig flüchtig, und lässt sich nicht unzersetzt

S. 226. — Klippel, Journal für prakt. Chemie Bd. 81, S. 287. — Cahours Annalen der Chemie Bd. 122, S. 65.

destilliren. Wird aber die ätherische Lösung an der Luft verdunstet, so verflüchtigt sich mit den Aetherdämpfen ein nicht unbeträchtlicher Theil unter partieller Oxydation des Zurückbleibenden. Die Dämpfe desselben reizen ausserordentlich stark die Schleimhäute der Respirationsorgane, und bewirken heftiges Thränen der Augen und Fliessen der Nase (Klippel).

Am Lichte wird es zersetzt und scheidet metallisches Blei ab unter gleichzeitiger Bildung flüchtiger nicht näher untersuchter Producte. Auch bei längerem Kochen der Verbindung mit Wasser erfolgt Abscheidung von Blei.

Lässt man die ätherische Lösung langsam an der Luft verdunsten, so oxydirt sich das Triäthylplumbin unter gleichzeitiger Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft, und man erhält kohlensaures Triäthylplumbinoxyd als weisses krystallinisches Pulver.

In der ätherischen Lösung des Triäthylplumbins bewirkt alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag von reducirtem metallischem Silber, und die Flüssigkeit enthält hernach salpetersaures Triäthylplumbinoxyd.

Lässt man das Radical tropfenweise in frisch bereitetes Chlorwasser fliessen, so verschwindet der Geruch des Chlors, unter reichlicher Bildung von Chlorblei. Was ausserdem entsteht, ist nicht ermittelt. Wahrscheinlich wird zugleich Chloräthyl gebildet.

Wird in die äther-alkoholische Lösung des Radicals Jod sehr allmälig und unter Vermeidung zu starker Wärmeentwickelung so lange eingetragen, bis die Farbe nicht mehr verschwindet, so erhält man neben etwas ausgeschiedenem Jodblei das sehr unbeständige Triäthylplumbinjodid in Lösung (Klippel).

Triäthylplumbinoxydhydrat.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)_3\,[Pb_2]\,O\,.\,HO$. — Wird die frisch bereitete Lösung des Jodids, welche auf die oben angegebene Weise durch Eintragen von Jod in die äther-alkoholische Lösung des Triäthylplumbins erhalten ist, mit frisch gefälltem Silberoxyd in kleinem Ueberschuss geschüttelt, die filtrirte Flüssigkeit mit Wasser versetzt, und darauf der Aether und Alkohol abdestillirt, so scheidet sich das Oxydhydrat als farblose dickliche Flüssigkeit ab.

Dasselbe bildet sich gleichfalls durch Zersetzen des salpetersauren Triäthylplumbinoxyds mit alkoholischer Kalilauge. Die alkoholische Lösung wird mit Aether geschüttelt und hernach mit so viel Wasser vermischt, bis eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten erfolgt, und die klar abgehobene ätherische Lösung des Triäthylplumbinoxydhydrats destillirt, wobei die Basis ölartig zurückbleibt.

Man erhält es nach Cahours leicht und vollkommen rein, wenn

man die Chlorverbindung über Stücke von festem Kalihydrat destillirt. Das ölige Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer Masse sich durchkreuzender Nadeln.

Das Triäthylplumbinoxydhydrat ist eine dickölige farblose Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht (Löwig), von eigenthümlichem zwar schwachem, aber besonders beim Erwärmen stark zum Niesen reizendem Geruch. Alkohol und Aether lösen es leicht, Wasser wenig. Die Lösungen reagiren stark alkalisch, haben einen scharfen ätzenden Geschmack und bewirken ein unangenehmes Gefühl im Schlunde.

Es fühlt sich schlüpfrig an, wie Kalihydrat, ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, so dass ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab beim Darüberhalten deutliche Nebel zeigt.

Das Triäthylplumbinoxydhydrat ist eine so starke Basis, dass es Ammoniak aus seinen Verbindungen austreibt, viele Metalloxyde aus ihren Salzen fällt und sogar die Fette verseift. Es vereinigt sich leicht mit Säuren und erzeugt damit meist krystallisirbare Salze. Von diesen sind folgende untersucht.

Schwefelsaures Triäthylplumbinoxyd: $2\,((C_4H_5)_3\,[Pb_2]\,O)\,.\,S_2O_6$. Wird die alkoholische Lösung der Basis tropfenweise mit einer zur vollständigen Neutralisation ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich das Salz als blendend weisser krystallinischer Niederschlag ab. Es wird mit Alkohol und mit Aether gewaschen, worin es unlöslich ist. Auch Wasser nimmt nur wenig davon auf. Es löst sich aber in Alkohol, welcher freie Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, in reichlicher Menge und krystallisirt daraus in ziemlich grossen glänzenden, harten Octaëdern.

Salpetersaures Triäthylplumbinoxyd: $(C_4H_5)_3\,[Pb_2]\,O\,.\,NO_5$. Man erhält es leicht, indem man die alkoholische Lösung des Triäthylplumbins in der oben angegebenen Weise mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, und die vom ausgeschiedenen Silber abfiltrirte Lösung im Wasserbade eindampft. Das salpetersaure Salz hinterbleibt als dickölige, butterartig riechende Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen, fettartig anzufühlenden Masse erstarrt. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung. Wird die alkoholische Lösung längere Zeit gekocht, so erleidet es partielle Zersetzung, die sich durch Ausscheidung von salpetersaurem Bleioxyd kund giebt.

Phosphorsaures Triäthylplumbinoxyd, zweifach-saures: $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3\,[Pb_2]\,O\\ 2\,HO\end{matrix}\right\}.PO_5$. In warme, mit Alkohol versetzte wässrige Phosphorsäure-Lösung wird kohlensaures Triäthylplumbinoxyd so lange eingetragen, als sich unter Entwickelung von Kohlensäure noch davon auflöst. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung scheidet sich das Salz in

kleinen, sternförmig gruppirten Krystallen ab. Es ist in Wasser, Alkohol und auch in Aether löslich. Wird das trockne Salz mit rauchender Salpetersäure übergossen, so erfolgt Oxydation unter lebhafter Feuererscheinung (Klippel).

Kohlensaures Triäthylplumbinoxyd: $2((C_4H_5)_3[Pb_2]O).C_2O_4$. Es setzt sich beim langsamen Verdampfen der alkoholischen Lösung der freien Basis an der Luft in glänzenden, harten kleinen Krystallen ab. Beim directen Einleiten von Kohlensäure fällt es weiss nieder. Dasselbe geschieht durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak. Bei Anwendung von überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löst sich der Niederschlag wieder auf, indem sich ein lösliches Doppelsalz bildet. Es schmeckt stark brennend, ist in Wasser fast unlöslich, und wird auch von Alkohol nur in geringer Menge aufgenommen. Von heissem Aether wird es gelöst und setzt sich daraus beim Verdunsten in Krystallen ab.

Ameisensaures Triäthylplumbinoxyd: $(C_4H_5)_3[Pb_2]O.HC_2O_3$, wird durch Auflösen der kohlensauren Verbindung in mit Alkohol versetzter Ameisensäure erhalten, krystallisirt beim Verdunsten in schönen, leicht zerfliesslichen Nadeln. Es wird auch von Alkohol und Aether leicht gelöst.

Essigsaures Triäthylplumbinoxyd: $(C_4H_5)_3[Pb_2]O.C_4H_3O_3$, wird wie das vorige Salz dargestellt, und gleicht demselben auch in seinen Eigenschaften, nur ist es nicht so zerfliesslich, wie jenes. Wenig über 100° C. erhitzt, schmilzt es und zersetzt sich unter Ausstossung heftig zum Niesen reizender, weisser brennbarer Dämpfe.

Buttersaures Triäthylplumbinoxyd: $(C_4H_5)_3[Pb_2]O.C_8H_7O_3$, gleicht den vorigen beiden Salzen, krystallisirt in zolllangen büschelförmig gruppirten Nadeln, riecht schwach nach Buttersäure.

Benzoësaures Triäthylplumbinoxyd: $(C_4H_5)_3[Pb_2]O.C_{14}H_5O_3$, krystallisirt in kleinen Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Weinsaures Triäthylplumbinoxyd, saures: $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3[Pb_2]O\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_4O_{10}$. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung der freien Base mit Weinsteinsäure entsteht ein Niederschlag, wahrscheinlich neutrales Salz, welcher sich bei Zusatz von mehr Weinsäure wieder löst. Bei langsamer Verdunstung dieser Lösung setzt sich das saure Salz in kleinen schuppig-blätterigen Krystallen ab.

Diesem gleicht vollkommen das mit 2 Atomen Krystallwasser krystallisirende neutrale oxalsaure Salz.

Triäthylplumbinchlorid: $(C_4H_5)_3[Pb_2]Cl$. Man erhält es aus dem schwefelsauren Salz, wenn man die mit etwas Salzsäure versetzte weingeistige Lösung desselben mit Chlorbaryum fällt, das Ganze hernach mit Aether schüttelt und bis zur Abscheidung der ätherischen Lösung mit Wasser vermischt. Diese wird klar abgehoben und zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Die Chlorverbindung krystallisirt dann in schö-

nen langen, stark glänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, riecht beim Erwärmen stark senfartig, und wird schon bei gelindem Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzt, wobei Chlorblei mit metallischem Blei gemengt zurückbleibt (Löwig).

Nach Cahours erhält man das Chlorid leicht auch durch Erhitzen von Teträthylblei mit concentrirter Salzsäure, während Aethylwasserstoffgas entweicht; doch darf das Sieden nicht allzulange fortgesetzt werden, weil sonst die Zersetzung weiter geht und Chlorblei entsteht. Das gebildete Triäthylplumbinchlorid scheidet sich beim Erkalten in schönen Nadeln aus. Beim Erhitzen mit festen Stücken von Kalihydrat wird es zersetzt in Chlorkalium und Triäthylplumbinoxydhydrat, welches überdestillirt.

Triäthylplumbinchlorid-Platinchlorid: $(C_4H_5)_3$ [Pb_2] Cl + $PtCl_2$, entsteht beim Vermischen weingeistiger Lösungen beider Salze. Es scheidet sich beim Verdunsten in prächtigen kupferrothen Kryställchen ab, ist in Wasser schwierig, in Alkohol und in Aether leichter löslich.

Triäthylplumbinchlorid-Quecksilberchlorid: $(C_4H_5)_3$[Pb_2]Cl + 2 HgCl, setzt sich aus einem Gemisch heisser weingeistiger Lösungen der beiden Salze, beim Erkalten in weissen perlmutterglänzenden Krystallschüppchen ab. Dieselben färben sich bei gelindem Erwärmen dunkel, entzünden sich und verbrennen mit weissem Rauch und mit Hinterlassung von wenig Bleioxyd.

Triäthylplumbinbromid: $(C_4H_5)_3$ [Pb_2] Br, wird analog der Chlorverbindung aus dem schwefelsauren Salz, welches man in mit etwas Schwefelsäure angesäuerter weingeistiger Lösung anwendet, durch Vermischen mit alkoholischer Lösung von Bromkalium erhalten. Es krystallisirt aus ätherischer Lösung in langen Nadeln.

Triäthylplumbinjodid lässt sich auf gleiche Weise wie das Bromid nicht darstellen. Beim Vermischen der etwas freie Schwefelsäure enthaltenden weingeistigen Lösung der schwefelsauren Verbindung mit weingeistiger Jodkaliumlösung erhält man ein Product, dessen ätherische Lösung bei freiwilliger Verdunstung beträchtliche Mengen Jodblei abscheidet. Bei rascher Verdunstung hinterbleibt ein penetrant riechendes farbloses Oel, woraus sich gleichfalls bald Jodblei absetzt. Wird die noch nicht zersetzte Verbindung mit Wasser destillirt, so scheidet sich sogleich Jodblei aus, und mit den Wasserdämpfen geht eine farblose, dünnflüssige, höchst stechend und senfartig riechende Flüssigkeit über, die sich nicht weiter verändert und deren Zusammensetzung etwa der Formel: $Pb_4\,(C_4H_5)_{12}\,J_3$, entspricht

Triäthylplumbincyanid: $(C_4H_5)_3$ [Pb_2] C_2N. Wird eine alkoholische Lösung von Triäthylplumbinchlorid mit Cyankalium in hermetisch verschlossenen Röhren längere Zeit auf 100⁰ C. erhitzt, so resultirt eine blutrothe Flüssigkeit, welche, mit Wasser versetzt, das gebildete Triäthylplumbincyanid als weissen Niederschlag fallen lässt. Es wird auf einem Filter mit Wasser gut ausgewaschen und in Aether gelöst. Beim Verdunsten desselben krystallisirt es in schönen Prismen aus.

Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von alkoholischem salpetersaurem Silberoxyd Cyansilber nieder. Wird seine weingeistige Lösung mit Salzsäure erwärmt, so wird Blausäure frei. Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzt es sich unter lebhafter Feuererscheinung, unter Ausstossung entzündlicher Dämpfe und mit Hinterlassung von metallischem Blei (Klippel).

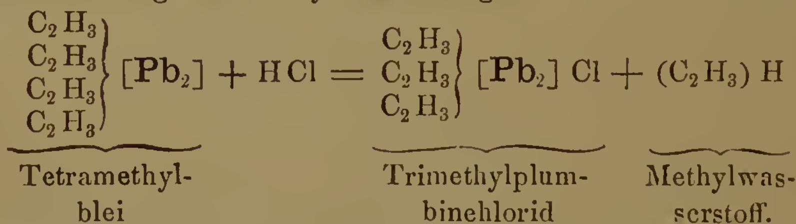
Triäthylplumbinrhodanid: $(C_4H_5)_3$ $[Pb_2]$. C_2NS_2 wird durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Chlorverbindung mit frisch gefälltem Silberrhodanid in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhalten. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und krystallisirt aus ätherischer Lösung ähnlich wie Rhodankalium. Am Lichte schwärzt es sich allmälig, schmilzt beim Erhitzen unter Ausstossung von Dämpfen, welche nach Schwefelkohlenstoff und Tetraäthylblei riechen. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit heller leuchtender Flamme.

Trimethylplumbin.

Dieses Radical ist noch nicht für sich dargestellt. Auch von seinen Verbindungen sind erst wenige untersucht. Selbst die Sauerstoffsalze desselben sind noch unbekannt.

Das **Trimethylplumbinoxydhydrat**, welches Cahours durch Destillation der Jodverbindung über Stücke von Kalihydrat erhalten hat, geht nach ihm als stark riechendes Oel von deutlich alkalischer Reaction über, welches beim Erkalten zu prismatischen Nadeln erstarrt. Die folgenden Haloidverbindungen sind gleichfalls von Cahours[1]) beschrieben.

Trimethylplumbinchlorid: $(C_2H_3)_3$ $[Pb_2]$ Cl. — Man erhält dasselbe durch Erhitzen von Tetramethylblei mit concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Methylwasserstoffgas:



Bei zu lange fortgesetztem Erhitzen geht die Zersetzung weiter und es bildet sich Chlorblei.

Es krystallisirt beim langsamen Erkalten der Lösung in langen seideglänzenden Nadeln, welche die grösste Aehnlichkeit mit Chlorblei haben. Aus siedendem Wasser, worin es sich ziemlich reichlich löst, erhält man es in dünnen farblosen Prismen krystallisirt. Auch siedender Alkohol löst es ziemlich leicht. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt es in glänzenden Nadeln.

[1]) Annalen der Chemie Bd. 122, S. 69.

Trimethylplumbinbromid: $(C_2H_3)_3$ $[Pb_2]$ Br, wird wie die Chlorverbindung dargestellt, welcher es auch im Aeusseren durchaus gleicht. Es ist etwas weniger löslich, als diese.

Trimethylplumbinjodid: $(C_2H_3)_3$ $[Pb_2]$ J. Man stellt es durch Eintragen von Jod in Tetramethylblei dar. Die Reaction ist lebhaft und von heftigem Zischen begleitet. Wenn nach fortgesetztem Zusatz von Jod sich die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt, so resultirt eine feste weisse Masse, worin goldgelbe Blättchen von Jodblei deutlich erkennbar sind. Durch Behandlung des Products mit siedendem Alkohol und Verdunsten des Filtrats krystallisirt das gebildete Trimethylplumbinjodid in langen farblosen Nadeln, welche beim Erwärmen einen stechenden Geruch verbreiten, bei stärkerem Erhitzen sublimiren. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen mit Stücken von Aetzkali bildet sich Jodkalium und Trimethylplumbinoxydhydrat, welches überdestillirt.

Triamylplumbin[1]).

Jodamyl wirkt auf Bleinatrium gerade so ein, wie Jodäthyl (s. S. 947) und es resultirt Triamylplumbin, welches aus der mit etwas Alkohol versetzten ätherischen Lösung, nachdem der Aether abdestillirt ist, auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser sich als gelbliche, ölartige Flüssigkeit abscheidet.

Es ist in der Kälte geruchlos, nicht flüchtig, beim Erwärmen riecht es dem Tetraäthylblei ähnlich und reizt heftig die Schleimhäute. Auf die Zunge gebracht, erzeugt es ein lange anhaltendes kratzendes Gefühl im Schlunde. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es unter Feuererscheinung. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit starkem Rauch unter Abscheidung von Bleioxyd.

Von seinen Verbindungen sind nur wenige untersucht.

Triamylplumbinjodid: $(C_{10}H_{11})_3$ $[Pb_2]$ J. Es entsteht durch Auflösen von Jod in der alkoholisch-ätherischen Lösung des Radicals, so lange noch die Farbe desselben verschwindet. Die von dem in geringer Menge entstandenen schmutzig gelben Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit setzt das Jodid krystallinisch ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man es in langen weissen, seideglänzenden Nadeln. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt in der Wärme des Wasserbades, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim längeren Stehen an offener Luft färbt es sich gelb (Klippel).

Wird die alkoholische Lösung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Quecksilberjodid digerirt, und hernach filtrirt, so scheidet sich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})_3$ $[Pb_2]$ J $+$ 2 Hg J, in goldgelben glänzenden Blättchen ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, und auch in Alkohol und Aether nur wenig löslich.

---

[1]) Klippel, Journal für prakt. Chemie Bd. 81, S. 299.

Wird die alkoholische Lösung des Triamylplumbinjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, das Filtrat verdunstet und mit Wasser versetzt, so scheidet sich

Triamylplumbinoxydhydrat als schwach gelblich gefärbte, dick-ölige, klebrige, zähe Masse aus, von scharfem, kratzendem Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch, sie fällt zwar Eisenoxydhydrat aus den Eisenoxydsalzen, zerlegt aber nicht die Kupferoxyd- und Silbersalze.

Schwefelsaures Triamylplumbinoxyd: $2((C_{10}H_{11})_3[Pb_2]O).S_2O_6$, hinterbleibt beim Verdunsten der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten alkoholischen Lösung der Basis als zähe unkrystallinische Masse. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure gesättigt und darauf verdunstet, so scheidet sich

Triamylplumbinchlorid: $(C_{10}H_{11})_3[Pb_2]Cl$, in Krystallen ab, welche ganz der Jodverbindung gleichen.

Tetraäthylblei [1]).

Syn. Diplumbäthyl, Bleidiäthylid.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Pb_2]$ — Diese Verbindung findet sich unter den Producten der Einwirkung von Jodäthyl auf Bleinatrium, besonders wenn diese Legirung reich an Natrium ist, und davon 4 Atome auf 1 Atom Blei enthält. Leichter und reiner gewinnt man sie durch Behandlung von Chlorblei mit Aethylzink. Trägt man ersteres in letzteres ein, so erfolgt sofort unter mässiger Wärmeentwickelung Ausscheidung von metallischem Blei. Wird das überschüssiges Chlorblei enthaltende Gemisch mit einem Glasstab gut durchgerührt und darauf einige Minuten mässig erwärmt, so erhält man eine die feste Masse bedeckende Flüssigkeit, welche an der Luft schwach raucht, und durch Digeriren mit Chlorblei von Aethylzink nicht befreit werden kann. Ein grosser Theil des darin wahrscheinlich in Form einer Doppelverbindung enthalteuen Aethylzinks lässt sich durch Destillation entfernen, wobei jedoch die Temperatur 140^0 und 150^0 C. nicht übersteigen darf. Das in der Retorte Zurückbleibende wird darauf mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich das Tetraäthylblei in schweren farblosen Tropfen ausscheidet. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht: $4\,PbCl + 4((C_4H_5)Zn) = (C_4H_5)_4[Pb_2] + 4\,ZnCl + 2\,Pb$.

Das Tetraäthylblei ist eine farblose klare Flüssigkeit von 1,62 specif.

---

[1]) Buckton, Annalen der Chemie Bd. 109, S. 222 und Bd. 112 S. 226. — Cahours, daselbst Bd. 122, S. 65.

Gewicht, geruchlos oder sehr schwach riechend, in Wasser unlöslich, mit Aether mischbar. Es entzündet sich beim Erhitzen an der Luft leicht, und verbrennt mit schön orangefarbener, blaugesäumter Flamme und Bildung eines Rauches von Bleioxyd. Es siedet unter normalem Luftdruck bei nahezu 200° C.; zersetzt sich jedoch dabei partiell, und besonders gegen Ende der Destillation leicht unter Abscheidung von metallischem Blei, weshalb die bei normalem Druck destillirte Verbindung niemals ganz rein ist. Geschieht aber die Destillation unter erheblich niedrigerem Druck (unter einem Druck von 190 Mm. siedet sie bei 152°C.), so geht sie ohne Zersetzung vollkommen rein über.

Da die Sättigungscapacität des Bleies im Tetraäthylblei und den gleich zusammengesetzten Verbindungen vollständig befriedigt ist, so kann dasselbe nicht, wie das Triäthylplumbin, Chlor, Jod, Sauerstoff u. s. w. aufnehmen. Wenn diese Elemente sich damit vereinigen, so geschieht es nur unter partieller oder vollständiger Ausscheidung der Aethylatome. So entsteht durch Einwirkung von Jod auf Tetraäthylblei, Jodäthyl und Triäthylplumbinjodid und zuletzt Jodblei.

Schwache Säuren wirken nicht darauf ein. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erzeugt es Aethylwasserstoff und Triäthylplumbinchlorid, zuletzt Chlorblei. Wird es mit wenig concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine krystallinische, nicht näher untersuchte Masse, vielleicht schwefelsaures Triäthylplumbinoxyd.

Tetramethylblei[1].

Syn. Diplumbmethyl. — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [Pb_2]$.

Es entsteht durch Behandlung einer aus 5 Thln. Blei und 1 Thl. Natrium bestehenden Legirung mit Jodmethyl, in ähnlicher Weise wie S. 947 angegeben ist, und hinterbleibt beim Verdampfen des ätherischen Auszugs des erhaltenen Products in einem Strom von Kohlensäuregas. Zweckmässiger und reiner gewinnt man es durch Behandlung von Chlorblei mit Methylzink in der S. 954 angegebenen Weise.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Himbeeren und zugleich an Schimmel erinnernden schwachem Geruch (Butlerow), von 2,034 specif. Gewicht bei 0° C. Es siedet bei 110° C. (Butlerow) und destillirt unverändert über, ist in reinem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Dampfdichte, von Butlerow nach Gay-Lussac's Methode bei 130° C. bestimmt, ist gleich 9,52 gefunden (berechnet: 9,25). — In seinem Verhalten gegen Jod, Salzsäure u. s. w. stimmt es ganz mit dem Tetraäthylblei überein.

[1] Cahours, Annalen der Chemie Bd. 122, S. 67. — Butlerow, Erlenmeyer's Zeitschrift für Chemie und Pharmacie Bd. 6, S. 498.

Organische Quecksilberverbindungen.

Alle bis jetzt bekannte organische Quecksilberverbindungen enthalten das zweiatomige Doppelradical Hg_2. Von diesem sind theils solche Verbindungen dargestellt, welche je zwei Atome von Alkoholradicalen enthalten, theils solche, wo die Sättigungscapacität des Quecksilberdoppelatoms zur Hälfte durch ein Alkoholradical und zur andern Hälfte durch Sauerstoff, Chlor oder ähnliche Elemente befriedigt ist. Die Radicale dieser letzten Verbindungen sind zur Zeit noch nicht isolirt. — Ich bezeichne das Radical, welches ein Atom Aethyl mit dem Doppelradical Quecksilber verbunden enthält, mit dem Namen Aethylquecksilber und nenne die Jodverbindung desselben Aethylquecksilberjodid, in gleicher Weise die Methyl enthaltenden correspondirenden Verbindungen Methylquecksilber, Methylquecksilberjodid etc. Die Verbindungen, welche 2 At. Aethyl und 2 At. Methyl oder je 1 At. Aethyl und Methyl enthalten, nenne ich Diäthylquecksilber, Dimethylquecksilber, Aethyl-Methylquecksilber.

Aethylquecksilberverbindungen [1]).

Das Radical: (C_4H_5) $[Hg_2]$ ist bis jetzt noch nicht isolirt, von seinen Verbindungen sind folgende untersucht:

Aethylquecksilberoxydhydrat: (C_4H_5) $[Hg_2]$ $O . HO$. — Man erhält dasselbe durch Schütteln einer heissen weingeistigen Lösung von Quecksilberchlorid mit frisch gefälltem und zuletzt mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxyd. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung der Base wird im Wasserbade destillirt, und der Rückstand ins Vacuum neben Schwefelsäure gebracht. Nach Verlauf einiger Tage erscheint das Aethylquecksilberoxydhydrat als ölige, farb- und geruchlose Flüssigkeit. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, zeigt stark basische Eigenschaften, fühlt sich schlüpfrig wie Kalihydrat an, und besitzt einen ungemein ätzenden Geschmack. Einige Zeit mit der Haut in Berührung, bewirkt es ein lange anhaltendes heftiges Brennen und zieht zuletzt Blasen (Dünhaupt).

Es treibt Ammoniak aus dessen Verbindungen augenblicklich aus, und erzeugt mit Salmiak in wässeriger Lösung Aethylquecksilberchlorid.

Es fällt Thonerdehydrat aus Alaunlösung, und Zinkoxydhydrat aus schwefelsaurem Zinkoxyd. Magnesia wird nicht gefällt.

---

[1]) Dünhaupt, Journal für prakt. Chemie Bd. 61, S. 432 ff. — Strecker, Annalen der Chemie Bd. 91, S. 75 ff. — Buckton, daselbst Bd. 109, S. 218 und Bd. 112, S. 220. — Frankland und Duppa, Journal of the Chemical Society [2.] Bd. 1, S. 415.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugt es beim Erwärmen einen grünlichgrauen, mit Eisenchlorid einen hellgelben, beim Erhitzen rothbraun werdenden Niederschlag. In Platinchloridlösung bringt es einen gelblichweissen Niederschlag hervor, welcher sich beim Erwärmen leicht löst; beim Erkalten scheidet sich eine grosse Menge krystallinischer Blättchen aus; die darüber stehende Flüssigkeit erscheint vollkommen klar. Erst bei lange fortgesetztem Kochen tritt Zersetzung ein.

Bringt man die Basis mit metallischem Zink in Berührung, so scheidet sich auf demselben Quecksilber ab, und in der Flüssigkeit befindet sich nach Dünhaupt Aethylzink.

Die bis jetzt untersuchten Salze des Aethylquecksilberoxyds sind sämmtlich in Wasser löslich.

Schwefelsaures Aethylquecksilberoxyd: $2(C_4H_5[Hg_2]O) . S_2O_6$. Man erhält dieses Salz durch Sättigen der Basis mit verdünnter Schwefelsäure oder durch doppelte Zersetzung des Aethylquecksilberchlorids mit schwefelsaurem Silber, was am einfachsten auf die Weise geschieht, dass man eine abgewogene Menge fein gepulvertes schwefelsaures Silberoxyd mit der äquivalenten Menge Aethylquecksilberchlorid in ätherischer Lösung schüttelt. Beim Eindampfen der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit erhält man das Salz in silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Nach Buckton gewinnt man das Salz auch aus Diäthylquecksilber durch mässiges Erwärmen mit Schwefelsäure unter gleichzeitiger Bildung von Aethylwasserstoff.

Salpetersaures Aethylquecksilberoxyd: $(C_4H_5)[Hg_2]O . NO_5$, wird durch Sättigen der freien Basis mit Salpetersäure erhalten, und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung im Wasserbade als ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer talkartig aussehenden Masse vollkommen erstarrt. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger löslich (Strecker), brennt beim Erhitzen mit schwachem Verpuffen ab. — Nach Strecker erhält man es leicht auch durch Fällung des Aethylquecksilberjodids in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd; es krystallisirt hernach beim Verdampfen des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure in wasserhellen Prismen.

Phosphorsaures Aethylquecksilberoxyd hat Dünhaupt durch mehrstündiges Digeriren von dreibasisch-phosphorsaurem Silberoxyd und Aethylquecksilberchlorid mit schwachem Weingeist erhalten. Das Filtrat wird bei möglichst gelinder Wärme stark concentrirt, und die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wobei das phosphorsaure Salz mit Hinterlassung von Aethylquecksilberchlorid in Lösung geht. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume bleibt ersteres als zähe, durchscheinende, fast farblose Masse zurück.

Das kohlensaure, oxalsaure und essigsaure Salz des Aethylquecksilberoxyds sind krystallisirbar, ersteres krystallisirt jedoch schwierig;

bei länger fortgesetztem Abdampfen seiner wässerigen Lösung bei 50° C. hinterbleibt es als syrupdicke Masse.

Aethylquecksilberchlorid: (C_4H_5) $[Hg_2]$ Cl. — Es scheidet sich beim Vermischen der wässerigen Lösung der salpetersauren Verbindung mit Salzsäure oder Chlornatrium in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen ab, und bildet sich ferner durch Einwirkung von Aethylzink auf überschüssiges Quecksilberchlorid. — Am zweckmässigsten stellt man es aus dem in grossen Mengen leicht zu gewinnenden Diäthylquecksilber durch Vermischen mit alkoholischer Sublimatlösung im Ueberschuss dar. Der copiöse Niederschlag wird von der Mutterlauge möglichst gut getrennt, dann in heissem Alkohol gelöst und daraus mit Wasser gefällt. Man erhält die Verbindung so als weisse krystallinische Masse (Frankland und Duppa). Aus dem Diäthylquecksilber entsteht es auch beim Erwärmen mit Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung von Aethylwasserstoff.

Nach Dünhaupt stellt man es mittelst des Triäthylwismuths auf folgende Weise dar. Man lässt in eine verdünnte weingeistige Lösung von Triäthylwismuth, der man, um die Ausscheidung von Wismuthoxyd zu verhindern, einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, eine ebenfalls verdünnte warme weingeistige Quecksilberchloridlösung in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren einfliessen. Anfangs entsteht kein Niederschlag, später bildet sich ein leichtes voluminöses Präcipitat, welches beim Erwärmen der Flüssigkeit sich vollständig wieder auflöst. Die Reaction ist beendet, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit in einer Lösung von Quecksilberchlorid keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Bei einiger Vorsicht kann man es sehr genau treffen, dass weder Quecksilberchlorid noch Triäthylwismuth im Uebermaass vorhanden ist. Man erhitzt darauf das Ganze auf dem Wasserbade, bis vollkommen klare Lösung erzielt ist, giesst dieselbe von der etwa ausgeschiedenen kleinen Menge metallischen Quecksilbers ab und lässt erkalten. Das Aethylquecksilberchlorid krystallisirt dabei in leichten silberglänzenden Blättchen aus, welche bei auffallendem Lichte prächtig irisiren, und deren Menge so zunimmt, dass die ganze Flüssigkeit davon zuletzt gesteht. Die Mutterlauge enthält Aethylwismuthchlorid. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $(C_4H_5)_3$ $[Bi_2]$ + 4 Hg Cl = 2 $(C_4H_5$ $[Hg_2]$ Cl) + C_4H_5 $[Bi_2]$ Cl_2.

Das Aethylquecksilberchlorid nimmt beim Pressen vollkommenen Metallglanz an, ist in Wasser ganz unlöslich, auch in kaltem Weingeist und Aether nur wenig löslich. Von kochendem Weingeist wird es in reichlicher Menge gelöst. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei etwa 40° C. sublimirt es in schönen dünnen Blättchen, ohne zu schmelzen; im Wasserbade erhitzt, schmilzt es zu einer klaren öligen Flüssigkeit und verdampft, ohne Rückstand zu hinterlassen. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit schwacher Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen unangenehmen Geruches.

Aethylquecksilberbromid: $(C_4 H_5) [Hg_2] Br.$ — Man erhält es durch behutsames Eintragen von Brom in unter Wasser befindliches Diäthylquecksilber, wobei zugleich Bromäthyl entsteht, ferner durch Neutralisation des Oxydhydrats mit Bromwasserstoffsäure, und durch doppelte Zersetzung der weingeistigen Lösungen von Triäthylwismuth und Quecksilberbromid unter gleichen Bedingungen, wie zuvor beim Aethylquecksilberchlorid angegeben.

Es ist in seinen Eigenschaften der letzteren Verbindung so ähnlich, dass man sie äusserlich gar nicht von einander unterscheiden kann.

Aethylquecksilberjodid: $(C_4 H_5) [Hg_2] J.$ — Strecker hat dieses Salz zuerst durch Einwirkung von Quecksilber auf Jodäthyl erhalten. Lässt man auf dieses Gemisch directe Sonnenstrahlen fallen, so bildet sich nicht die geringste Menge davon, und es verhält sich demnach das Jodäthyl gegen Quecksilber anders als Jodmethyl und Jodamyl. Setzt man es aber einige Wochen lang dem zerstreuten Tageslichte aus, so erhält man eine ansehnliche Menge davon in farblosen Krystallen, die sich im directen Sonnenlichte wieder zersetzen. Neben dem Aethylquecksilberjodid bildet sich bei jener Darstellung Aethyl nebst dessen Zersetzungsproducten, Aethylen und Aethylwasserstoff.

Eine andere Darstellungsmethode besteht darin, dass man eine warme verdünnte weingeistige Lösung des Aethylquecksilberoxydhydrats mit weingeistiger Lösung von Jod vermischt, bis die Farbe des letzteren bei neuem Zusatz nicht mehr verschwindet. Es krystallisirt dann beim Erkalten in ausgezeichnet schönen weissen Blättchen aus.

Ob durch Behandlung von Diäthylquecksilber mit Quecksilberjodid, ähnlich wie bei der Chlorverbindung, Aethylquecksilberjodid entsteht, ist nicht angegeben. Aber nach Buckton bildet es sich aus jenem Diäthylquecksilber leicht, wenn dasselbe unter Wasser langsam mit Jod versetzt wird. Das gleichzeitig entstandene Jodäthyl lässt sich durch Destillation entfernen.

Das Aethylquecksilberjodid krystallisirt in weissen feinen irisirenden Blättchen von unangenehmem, sehr lange haftendem Geruch. Es ist im Wasser kaum, und auch in Alkohol sowie in Aether schwer löslich. Es wird auch von kochendem wässerigem Ammoniak und heisser Kalilauge aufgenommen, und krystallisirt beim Erkalten auffallender Weise unverändert aus. Durch die heisse Kalilauge wird indessen immer ein kleiner Theil zerzetzt. — Es sublimirt bei 100° C. langsam, schmilzt in höherer Temperatur und verflüchtigt sich bei raschem Erhitzen unzersetzt.

Im Sonnenlichte färbt es sich erst gelb, dann roth, und verwandelt sich zuletzt unter Ausgabe von Aethyl oder dessen Zersetzungsproducten vollständig in Quecksilberjodid.

In alkoholischer Lösung bewirkt salpetersaures Silberoxyd eine Fällung von Jodsilber unter Bildung von salpetersaurem Aethylquecksilber-

oxyd. — Aethylzink und Aethylquecksilberjodid wandeln sich leicht in Diäthylquecksilber und Jodzink um.

Aethylquecksilbercyanid: (C_4H_5) $[Hg_2]$ C_2N. Wird eine weingeistige Lösung des Oxydhydrats mit starker Cyanwasserstoffsäure gesättigt, so krystallisirt die Verbindung nach einiger Zeit aus. Sie übertrifft an Krystallisationsfähigkeit noch die Chlor- und Bromverbindung, ist sehr flüchtig und entwickelt beim Erhitzen in einer Röhre einen äusserst widrigen, die Respirationsorgane stark afficirenden Geruch. Sie scheint sehr giftig zu sein. — Alkohol und Aether lösen sie leicht.

Aethylquecksilbersulfid: (C_4H_5) $[Hg_2]$ S, fällt beim Vermischen der weingeistigen Lösung des Chlorids mit Schwefelammonium als gelblich weisses Pulver nieder. Ein Ueberschuss von Schwefelammonium muss vermieden werden, weil die Verbindung sich leicht darin löst. — Ein grosser Theil derselben bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, wird aber beim Abdampfen derselben unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber zerlegt. Auch in Aether ist die Verbindung löslich und setzt sich daraus beim Verdampfen krystallinisch ab.

Methylquecksilberverbindungen[1]).

Auch das Methylquecksilber (C_2H_3) $[Hg_2]$ ist noch nicht isolirt. Strecker hat indessen beobachtet, dass beim Oeffnen einer Röhre, in welcher Jodäthyl und Quecksilber kurze Zeit dem directen Sonnenlichte und darauf noch längere Zeit dem zerstreuten Lichte ausgesetzt gewesen waren, zuerst Aethyl und dessen Zersetzungsproducte mit grosser Heftigkeit ausströmten, dass nachher aber eine langsamere Gasentwickelung eintrat, und dass dieses langsam entweichende Gas beim Einleiten in Wasser darin ölartige Tropfen ausschied, die sich auf der Oberfläche desselben ausbreiteten und in Berührung mit Luft eine alkalische Reaction zeigten. Strecker vermuthet wohl mit Recht, dass dieses zu Oeltropfen condensirte Gas das Radical Monomethylquecksilber sei.

Methylquecksilberoxyd und **-oxydhydrat** sind noch nicht dargestellt. Von den Salzen ist nur das

salpetersaure Methylquecksilberoxyd: (C_2H_3) $[Hg_2]$ $O.NO_5$, untersucht (Strecker). Man erhält dasselbe durch Fällen einer weingeistigen Lösung der Jodverbindung mit alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, ist im Wasser sehr leicht, wenig in Alkohol löslich, schmilzt beim Er-

---

[1]) Frankland, Annalen der Chemie Bd. 85, S. 361 ff. — Strecker, daselbst Bd. 92, S. 79. — Buckton, daselbst Bd. 108, S. 103. — Frankland und Duppa, Journal of the Chemical Society [2] Bd. 1, S. 415.

hitzen auf 100° C. zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Kalilauge und Barytwasser erzeugen damit keine Fällungen; Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle schlagen

Methylquecksilberchlorid in perlmutterglänzenden Blättchen daraus nieder. Diese Verbindung entsteht zugleich mit Grubengas auch durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Diäthylquecksilber.

Schwefelsaures Methylquecksilberoxyd bildet sich nach Buckton leicht durch Behandlung von Dimethylquecksilber mit concentrirter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Grubengas.

Methylquecksilberjodid: $(C_2 H_3)$ [Hg_2] J. — Es entsteht durch Vereinigung von Jodmethyl mit Quecksilber unter dem Einfluss des directen Sonnenlichtes (Frankland). Wird Jodmethyl mit metallischem Quecksilber dem Sonnenlichte ausgesetzt, so färbt es sich bald roth durch Ausscheiden von Jod. Nach einigen Stunden verschwindet die Farbe wieder und zugleich scheidet sich gelbes Jodquecksilber unter der Flüssigkeit ab. Nach mehrstündiger Einwirkung des Sonnenlichtes zeigt sich das Volumen des Quecksilbers beträchtlich vermindert, und weisse Krystalle beginnen sich an die Wände des Gefässes abzusetzen. Zuletzt, nach etwa achttägiger Einwirkung des Sonnenlichtes, hat sich die Flüssigkeit in eine farblose krystallinische Masse verwandelt. Gasförmige Producte treten hierbei nur in sehr geringer Menge auf.

Die krystallisirte Substanz ist Methylquecksilberjodid. Durch Ausziehen mit Aether und freiwillige Verdunstung erhält man es rein.

Man gewinnt diese Verbindung auch durch Behandlung von Dimethylquecksilber mit Jod. Wird letzteres in reines Dimethylquecksilber eingetragen, so erfolgt ein heftiges Zischen und Methylgas entweicht (Buckton).

Will man rasch grössere Mengen der Jodverbindung gewinnen, so benutzt man am zweckmässigsten die von Frankland und Duppa angegebene Darstellungsmethode. Dieselbe besteht darin, dass man in die alkoholische Lösung von Dimethylquecksilber Jod so lange einträgt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet. Das resultirende krystallinische Magma wird auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen und aus heissem Holzgeist umkrystallisirt. Diese Bildungsweise geschieht nach der Gleichung: $\left.\begin{matrix}C_2 H_3\\ C_2 H_3\end{matrix}\right\}[Hg_2] + 2\,J = (C_2 H_3)[Hg_2]\,J + C_2 H_3\,J$.

Das Methylquecksilberjodid krystallisirt in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen, ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol. Von Aether, Jodmethyl und ganz besonders von heissem Holzgeist wird es in reichlicher Menge aufgenommen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig, verbreitet einen schwachen, aber eigenthümlich unangenehmen Geruch und bewirkt, eingeathmet, im Gaumen für mehrere Tage einen Ekel erregenden Geschmack. Bei 100° C. verflüchtigt es sich rascher, besonders schnell, wenn es bei dieser Temperatur einem

Luftstrome ausgesetzt wird. Es schmilzt bei 143° C. und sublimirt unzersetzt in glänzenden, sehr dünnen krystallinischen Blättchen.

In Berührung mit fixen Alkalien und mit Ammoniak wird es in Methylquecksilberoxyd verwandelt, welches sich in einem Ueberschuss dieser Agentien wieder auflöst.

Mit fein gepulvertem Cyankalium innig gemengt und zu kleinen Portionen erhitzt, verwandelt es sich nicht in die betreffende Cyanverbindung, sondern in Dimethylquecksilber unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium, Paracyan und Quecksilber. Wie Cyankalium wirkt auch festes Kali- und Kalkhydrat. In diesem Falle bilden sich zugleich viele gasförmige Producte.

Amylquecksilberverbindungen.

Von diesen sind zur Zeit nur die Chlor- und Jodverbindung bekannt und von Frankland und Duppa[1]) beschrieben.

Amylquecksilberchlorid: $(C_{10}H_{11})$ $[Hg_2]$ Cl. — Es bildet sich leicht aus dem Diamylquecksilber durch Behandlung mit alkoholischer Sublimatlösung im Ueberschuss. Das krystallinisch sich abscheidende Product, von der Mutterlauge möglichst getrennt, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Doch ist es schwer, die letzten Mengen von beigemischtem Sublimat zu entfernen. Dies gelingt nicht durch wiederholtes Auswaschen mit Alkohol und Wasser, sondern nur durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Das Salz krystallisirt daraus in schönen haarförmigen Nadeln, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, sublimirt in gelinder Wärme, schmilzt bei 86° C. zu einem farblosen klaren Oel.

Amylquecksilberjodid: $(C_{10}H_{11})$ $[Hg_2]$ J. Es entsteht zugleich mit Jodamyl, wenn in eine ätherische Lösung von Diamylquecksilber zunächst Jodtinctur und hernach festes Jod eingetragen wird. Das Ganze gesteht beinahe zu einer krystallinischen Masse. Man bringt dieselbe auf ein Filter, wäscht mit verdünntem Alkohol, presst darauf zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um.

Es setzt sich daraus beim Erkalten in glänzenden kleinen Schuppen ab. Versetzt man die heiss gesättigte alkoholische Lösung mit ein paar Tropfen alkoholischer Kalilauge und lässt erkalten, so krystallisirt eine Zeitlang nichts aus, und dann sieht man statt jener kleinen Schuppen grosse perlglänzende Tafeln sich absetzen, von gleicher Zusammensetzung wie jene.

Von kochendem Wasser wird es nur wenig gelöst. Auch von Alkohol bedarf es einer ziemlichen Menge zur Lösung. In Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 122° C. ohne Veränderung. Bei 140° C. fängt die geschmolzene Masse an sich gelb zu färben durch partielle Bildung

---

[1]) Journal of the Chem. Society [2] Bd. 1, S. 421 ff.

von Quecksilberjodid. Beim Erkalten erstarrt es dann zu einer krystallinischen Masse von Ansehen des Stearins.

Durch alkoholische Kalilauge wird es nur partiell zersetzt.

Diäthylquecksilber [1]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ [Hg_2]. — Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, nach Buckton durch Einwirkung von Aethylzink auf Quecksilberchlorid oder auf Aethylquecksilberjodid, nach Frankland auch durch Behandlung von Methylquecksilberjodid mit Aethylzink, und nach Frankland und Duppa durch Uebergiessen von Natriumamalgam mit Jodäthyl, dem etwas Essigäther beigemengt ist. Diese letztere Darstellungsmethode ist bei Weitem die einfachste und ergiebigste.

Jodäthyl und Natriumamalgam (welches 1 Thl. Natrium auf 500 Thl. Quecksilber enthält) wirken weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei längerem Digeriren in gelinder Wärme aufeinander ein. Aber auf Zusatz von wenigen Tropfen Essigäther beginnt sofort eine lebhafte Reaction, von ziemlich beträchtlicher Wärmeentwickelung und schwacher Gasentwickelung begleitet. Am besten vermischt man von vorn herein das Jodäthyl mit ein Zehntel seines Gewichts Essigäther und taucht das mit einem Kühlrohr verbundene Gefäss nach oft zu wiederholendem Bewegen wenn nöthig in kaltes Wasser. Die Reaction ist beendigt, wenn die Temperatur sich beim Schütteln nicht mehr erhöht und wenn ein paar Tropfen der klaren Flüssigkeit beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nur noch Spuren von Jod ausgeben.

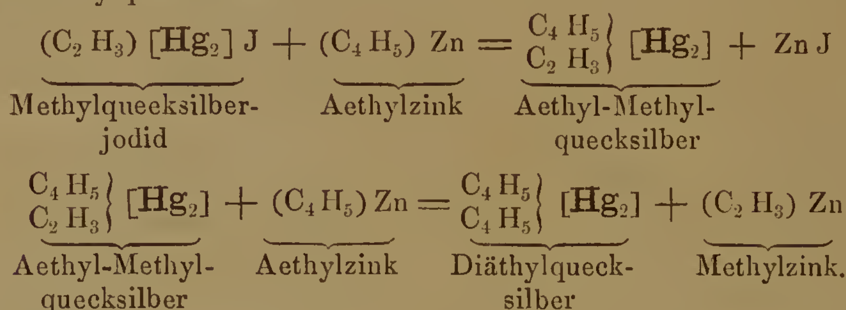
Wenn die Menge des gebildeten Jodnatriums so zugenommen hat und die Masse dadurch so dicklich geworden ist, dass dadurch die Berührung des Amalgams mit Jodmethyl beeinträchtig wird, so destillirt man die flüchtigeren Gemengtheile am besten im Wasserbade ab. Das zurückbleibende Product wird mit Wasser versetzt, wodurch zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, wässerige Jodnatriumlösung und Diäthylquecksilber, von denen letztere je nach der Concentration der ersteren bald oben schwimmt, bald zu Boden sinkt. Dieselbe wird von jener getrennt und nach einander zuerst mit alkoholischer Kalilauge behandelt, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Die vorhin erwähnte Darstellung des Diäthylquecksilbers durch Zersetzung des Methylquecksilberjodids mittelst Jodäthyl ist theore-

---

[1]) Buckton, Annalen der Chemie Bd. 108, S. 105, Bd. 109, S. 218 ff. und Bd. 112, S. 221. — Frankland, daselbst Bd. 111, S. 57. — Frankland und Duppa, Journal of the Chem. Society [2] Bd. 1, S. 418 und Bd. 2, S. 29 ff. — Buckton, daselbst [2] Bd 1, S. 17

tisch interessant, zumal wohl kaum ein zweiter Fall bekannt ist, dass zwei Verbindungen mit verschiedenen Alkoholradicalen unter ähnlichen Verhältnissen ihre Alkoholradicale gegen einander austauschen. — Wird Methylquecksilberjodid zu reinem Aethylzink gebracht, so löst es sich darin auf, jedoch ohne dass eine bemerkbare Einwirkung stattfindet. Erst nach Verlauf einiger Stunden tritt reichliche Ausscheidung von Jodzink ein. Wird darauf das Product der Destillation unterworfen, so geht zuerst Methylzink und zuletzt Diäthylquecksilber über. Wahrscheinlich entsteht bei dieser Reaction im ersten Stadium Aethyl-Methylquecksilber und Jodzink und erst im zweiten Stadium durch Einwirkung des Aethylzinks auf das Aethyl-Methylquecksilber, Methylzink und Diäthylquecksilber:



$$\underbrace{(C_2H_3)\,[Hg_2]\,J}_{\text{Methylquecksilberjodid}} + \underbrace{(C_4H_5)\,Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[Hg_2]}_{\text{Aethyl-Methylquecksilber}} + Zn\,J$$

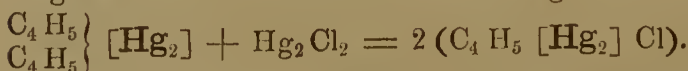
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[Hg_2]}_{\text{Aethyl-Methylquecksilber}} + \underbrace{(C_4H_5)\,Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Hg_2]}_{\text{Diäthylquecksilber}} + \underbrace{(C_2H_3)\,Zn}_{\text{Methylzink.}}$$

Das Diäthylquecksilber ist eine farblose, in Wasser unlösliche, und auch in Alkohol nur wenig lösliche, mit Aether leicht mischbare Flüssigkeit von 2,444 specif. Gewicht. Es siedet constant bei 159° C. Seine Dampfdichte, bei einer 200° C. nicht ganz erreichenden Temperatur bestimmt, ist gleich 9,97 gefunden (berechnet: 8,92). Wird sein Dampf einige Grade über 205° C. erhitzt, so beginnt Zersetzung in Quecksilber und Aethyl oder dessen Zersetzungsproducte.

Das Diäthylquecksilber entzündet sich beim Eintropfen in ein Gefäss mit *Chlorgas* und wird fast vollständig zerstört. Mit *Brom* und *Jod* unter Wasser gemischt, erzeugt es ohne merkliche Gasentwickelung Aethylquecksilberbromid und Bromäthyl, resp. Aethylquecksilberjodid und Jodäthyl.

Mit concentrirter *Schwefelsäure* verwandelt es sich in schwefelsaures Aethylquecksilberoxyd und Aethylwasserstoff, mit warmer starker Salzsäure in Aethylquecksilberchlorid und Aethylwasserstoff.

Mit alkoholischer *Sublimatlösung* im Ueberschuss versetzt, erzeugt es einen reichlichen Niederschlag von Aethylquecksilberchlorid:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[Hg_2] + Hg_2Cl_2 = 2\,(C_4H_5\,[Hg_2]\,Cl).$$

Zinnchlorid und *Diäthylstannylenchlorid* wirken heftig und unter starker Wärmeentwickelung auf Diäthylquecksilber ein; die Producte sind in beiden Fällen Aethylquecksilberchlorid und Triäthylstanninchlorid (*Buckton*).

Dreifach-Chlorantimon und Diäthylquecksilber zersetzen

sich mit beträchtlicher Wärmeentwickelung in Aethylquecksilberchlorid und Triäthylantimon (Buckton).

Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Diäthylquecksilber ein, aber nach Verlauf einiger Stunden hat sich an Stelle der Flüssigkeit eine voluminöse, graue, schwammige Masse gebildet, welche sich ausserordentlich leicht selbst entzündet und durch anscheinend geringfügige Ursachen explodirt. Bei gelindem Erwärmen entwickelt diese Masse in raschem Gasstrom ein Gemenge von Aethylen und Aethylwasserstoff. Buckton vermuthet, dass bei jener Reaction zuerst Aethylnatrium entsteht, und dass dasselbe sich beim Erwärmen mit dem Quecksilber in Natriumamalgam und Aethyl resp. dessen Zersetzungsproducte verwandelt.

Diäthylquecksilber mit fein granulirtem Zink nach dem S. 904 beschriebenen Verfahren längere Zeit auf 100° C. erhitzt, verwandelt sich damit in Aethylzink und Zinkamalgam.

Cadmium wirkt auf Diäthylquecksilber sehr langsam ein und zersetzt es unvollständig in Aethylcadmium und Cadmiumamalgam. — Auch Wismuth zerlegt dasselbe und erzeugt damit Triäthylwismuth in reichlicher Menge (Frankland und Duppa).

Dimethylquecksilber[1]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [Hg_2]$. — Es entsteht nach Buckton durch Erhitzen einer innigen Mischung von Methylquecksilberjodid und Cyankalium, und geht dabei als schwere Flüssigkeit über (s. S. 962). Auch bildet es sich durch Einwirkung von Methylzink auf Methylquecksilberjodid (Buckton). Die beste Darstellungsmethode ist folgende unlängst von Frankland und Duppa angegebene, welche von der S. 963 besprochenen Darstellung des Diäthylquecksilbers nur wenig abweicht.

Eine Mischung von 10 Thln. Jodmethyl und 1 Thl. Essigäther wird in einem mit Kühlvorrichtung verbundenem Kölbchen mit Natriumamalgam (1 Thl. Natrium auf 500 Thle. Quecksilber enthaltend) zusammengebracht und die Reaction abwechselnd bald durch Bewegen der Masse befördert, bald durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser gemässigt. Wenn die Masse eine dickliche Consistenz angenommen hat, ist es rathsam, den flüchtigeren Theil im Wasserbade abzudestilliren und das Destillat mit neuem Natriumamalgam zu digeriren. Nach beendeter Zersetzung wird der Inhalt der Gefässe vereinigt, mit Wasser vermischt und aus einem Oelbade bei einer 110° C. nicht übersteigenden Temperatur destillirt.

Das ätherische, vom beigemengten Wasser getrennte Destillat wird

---

1) Buckton, Annalen der Chemie Bd. 108. S. 103. — Frankland und Duppa, Journal of the Chem. Society [2] Bd. 1. S. 416 und Bd. 2, S. 30. — Buckton, daselbst Bd. 1, S. 22.

zur Entfernung des Essigäthers mit alkoholischer Kalilauge geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Dimethylquecksilber ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwachem, etwas süsslichem Geruch. Es hat 3,069 specif. Gewicht, siedet bei 95° C., ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Dampfdichte ist gleich 8,29 gefunden (berechnet: 7,95). — Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. — Kautschuk, Harze und Phosphor werden leicht, Schwefel nur wenig davon gelöst.

In seinem Verhalten gegen Brom, Jod (s. S. 961), Schwefelsäure und Salzsäure stimmt es mit dem Diäthylquecksilber überein. — Beim Erhitzen mit Quecksilberjodid giebt es Methylquecksilberjodid (Buckton).

Mit Zinnchlorid bildet es eine krystallinische Verbindung, welche durch Wasser in Methylquecksilberchlorid und in lösliches Zinnsalz zersetzt wird. Auch mit Dreifach-Chlorphosphor verwandelt es sich in Methylquecksilberchlorid.

Dreifach-Chlorantimon und Dimethylquecksilber wirken sehr heftig auf einander ein; die Producte sind aber andere als diejenigen, welche Diäthylquecksilber mit Dreifach-Chlorantimon liefert. Es resultirt nämlich eine krystallinische Masse, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung: $3\,(C_2H_3\,[Hg_2]\,Cl) + (C_2H_3)_3\,[Sb]Cl_2$ hat.

Mit Zink zerlegt sich das Dimethylquecksilber unter den S. 913 angegebenen Bedingungen in Methylzink und Zinkamalgam.

Aethyl-Methylquecksilber.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [Hg_2]$. — Zur Darstellung dieser Verbindung hat Frankland 5 Unzen getrocknetes Aethylquecksilberchlorid mit 4 Unzen einer concentrirten ätherischen Lösung von Methylzink gemischt, wobei beträchtliche Wärmeentwickelung stattfindet. Das Product, nach 48 Stunden destillirt, begann bei 60° C. zu sieden, dann blieb die Temperatur bei 128° C. einige Zeit stationär und stieg zuletzt auf 140° C., wo eine Mischung von Aethylzink und Methylzink überging, während sich zugleich ein permanentes Gas entwickelte. Das Destillat wurde mit verdünnter Essigsäure behandelt, hernach über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Eine beträchtliche Menge ging hierbei zwischen 127° und 137° C. über. Je öfter jedoch mit diesem Theile die Rectification wiederholt wurde, desto mehr erweiterten sich die Temperaturgrenzen, zwischen denen das Product siedete. Frankland schliesst daraus, dass sich bei obiger Reaction Aethyl-Methylquecksilber, dessen Siedetemperatur sich auf 128° C. berechnet, wirklich bildet, dass dasselbe aber bei der Destillation allmälig in ein Gemenge von Diäthylquecksilber und Dimethylquecksilber zerfällt.

Diamylquecksilber[1]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$ $[Hg_2]$. — Eine Mischung von 5 Thln. Jodamyl und 1 Thl. Essigäther erwärmt sich beim Schütteln mit Natriumamalgam (1 Thl. Natrium auf 500 Thle. Quecksilber enthaltend) so stark, dass das Gefäss von aussen abgekühlt werden muss. Nach beendeter Reaction wird der Essigäther im Wasserbade abdestillirt. Man leitet hernach einen Strom von Wasserdämpfen in die Retorte so lange ein, bis etwa die Hälfte der schweren öligen Flüssigkeit übergegangen ist. — Die rückständige ätherische Flüssigkeit wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Das so erhaltene Diamylquecksilber ist ein farbloses, klares Liquidum von schwachem Amylgeruch und lange anhaltendem widrigem Geschmack. Es hat 1,666 specif. Gewicht bei 0°C., ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Die Substanz für sich lässt sich selbst im Vacuum nicht unzersetzt destilliren. Sie verträgt zwar 140°C., aber noch lange ehe sie die Siedetemperatur erreicht, erfolgt reichliche Abscheidung von Quecksilber. Mit Wasser dagegen destillirt sie unverändert über.

Das Diamylquecksilber hält sich an der Luft unverändert. Lässt man es in ein Gefäss mit Chlor fallen, so bilden sich sofort weisse Dämpfe von Amylquecksilberchlorid. Aehnlich verhält es sich gegen Brom und Jod. — Wird es in ätherischer Lösung mit Jodtinctur gemischt, so gesteht dieselbe krystallinisch durch gebildetes Amylquecksilberjodid unter gleichzeitiger Bildung von Jodamyl.

Mit Sublimat, in Alkohol gelöst, vereinigt es sich unmittelbar zu Amylquecksilberchlorid.

Metallisches Zink verwandelt sich damit bei 36stündigem Erhitzen auf 130° C. vollständig in Amylzink (s. d. S. 915) und Zinkamalgam.

Organische Wismuthverbindungen.

Wir kennen zur Zeit nur organische Aethyl-Wismuthverbindungen. Dieselben enthalten das Aethyl in zwei Verhältnissen mit dem Wismuth vereinigt, die einen drei Atome, die andern ein Atom Aethyl auf je ein Atom Wismuth. Sie sind von Breed[2]) und von Dünhaupt[3]) untersucht.

---

[1]) Frankland und Duppa, Journal of the Chem. Society [2] Bd. 1, S. 420 und Bd. 2, S. 32.

[2]) Annalen der Chemie Bd. 82, S. 106. — [3]) Journal für prakt. Chemie Bd. 61, S. 399. — Im Auszuge in Annalen der Chemie Bd. 92, S. 372 ff.

Triäthylwismuth.

Syn. Wismuthäthyl; Bismäthyl. — Zusammensetzung: $(C_4H_5)_3$ **Bi**. — Diese schwere, in Wasser unlösliche, flüssige Verbindung wird durch Behandlung von Wismuthkalium mit Jodäthyl erhalten.

Die Darstellung des zu diesem Zwecke dienenden Wismuth-Kaliums geschieht nach Dünhaupt auf folgende Weise. Zwei Pfund schwefelfreies, zuvor mit etwas Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzenes Wismuth werden fein gepulvert und mit 1,6 Pfund gereinigten Weinsteins innig gemischt. Diese Mischung wird in einem bedeckten hessischen Tiegel so rasch wie möglich, und wie es ohne Ueberschäumen der Masse geschehen kann, erhitzt und nach beendigter Verkohlung so lange in starkem Rothglühen erhalten, bis die Masse völlig niedergeschmolzen ist und ohne Aufblähen ruhig im Tiegel fliesst. Eine zu hohe Temperatur muss vermieden werden, weil sonst zu viel Kalium dampfförmig entweicht. Man lässt hierauf den Tiegel im geschlossenen Ofen langsam erkalten, zerschlägt denselben, trennt die Legirung von der sie bedeckenden Schlackenschicht und bewahrt sie, in grosse Stücke zerschlagen, in gut schliessenden Gefässen mit trockenem Sande bedeckt auf. Dieselbe muss lebhaften Metallglanz zeigen, kleinkörnig krystallinisch und leicht zu pulvern sein und in Wasser sofort eine lebhafte Gasentwickelung bewirken.

Zur Darstellung des Triäthylwismuths zerstösst und zerreibt man in einem eisernen Mörser 100 Grm. der Legirung möglichst rasch zu feinem Pulver, fügt dann in kleinen Mengen das gleiche Gewicht trockenen Quarzsand hinzu und übergiesst das Gemenge in einem Kölbchen, welches etwa zu $^3/_4$ davon erfüllt ist, mit so viel Jodäthyl, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. Nachdem Alles durch Schütteln gehörig gemischt ist, verbindet man das Kölbchen rasch mit einem Kühlapparat. Bei guter Beschaffenheit der Legirung beginnt schon nach einer halben Minute eine lebhafte Reaction, und unter starker Erhitzung destillirt überschüssiges Jodäthyl nebst einer kleinen Menge Triäthylwismuth über. Nach beendigter Reaction wird das Kölbchen noch heiss fest verschlossen und jene Operation mit neuen Portionen im andern Kölbchen wiederholt. Nachdem dieselben erkaltet sind, bringt man eine kleine Menge ausgekochtes Wasser hinein und erwärmt damit gelinde, bis der Inhalt vollständig durchweicht ist.

Der Inhalt sämmtlicher Gefässe wird nun in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder gebracht, der sich ungefähr zur Hälfte damit anfüllt, und darin mit viel Aether übergossen. Man erhält so eine ätherische Lösung von Triäthylwismuth. Dieselbe wird nach erfolgter Klärung abgenommen und in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder gebracht, der Rückstand aufs Neue mit Aether behandelt, diese zweite Portion

ätherischer Lösung der ersteren hinzugefügt, und diess bis zur völligen Erschöpfung der Masse noch einige Male wiederholt.

Die ätherische Flüssigkeit wird nun in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, auf dessen Boden sich einige Unzen ausgekochtes Wasser befinden, im Kohlensäurestrom destillirt. Das Triäthylwismuth bleibt, nachdem aller Aether übergegangen ist, als weingelbes Oel unter der Wasserschicht im Kolben zurück. Zur weiteren Reinigung wird es gleichfalls im Kohlensäurestrom aus einer Retorte mit Wasser überdestillirt, und das Destillat noch mit wenig sehr verdünnter Salpetersäure geschüttelt, um Spuren von beigemengtem Wismuthoxyd wegzunehmen, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet.

Das so bereitete Triäthylwismuth ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von 1,82 specif. Gewicht. Es besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, und bewirkt beim Einathmen selbst sehr kleiner Mengen ein widerlich brennendes Gefühl auf der Zungenspitze. Es ist in Wasser ganz unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol.

Es lässt sich durch Kochen mit Wasser und selbst mit Aether bei Abschluss der Luft unverändert destilliren. Erhitzt man es für sich allein, so beginnt es zwischen 50° und 60° C. unter Abscheidung von Wismuth und Entwickelung eines permanenten Gases zu sieden, und wenn die Temperatur auf 150° C. gestiegen ist, so erfolgt Zersetzung mit heftiger Explosion.

In Berührung mit Luft stösst das Triäthylwismuth dicke gelbe Dämpfe aus und entzündet sich unter schwacher Explosion und Verbreitung eines starken gelben Rauches von Wismuthoxyd. Eine weniger weit gehende Oxydation, grösstentheils zu Alkohol und Wismuthoxydhydrat, erfährt dasselbe ziemlich rasch, wenn man es unter einer dünnen Wasserschicht in einem offenen Gefässe stehen lässt. Das Wasser besitzt hernach einen intensiv bitteren Geschmack und enthält eine Aethylwismuthverbindung gelöst, welche mit Schwefelwasserstoff einen erst gelben und dann braunen Niederschlag erzeugt.

Auch beim Verdunsten seiner alkoholischen oder verdünnten ätherischen Lösung an der Luft erfährt das Triäthylwismuth Oxydation mit Hinterlassung von reinem, blendend weissem Wismuthoxydhydrat.

Verdünnte Salpetersäure löst es unter schwacher Stickoxydgasentwickelung langsam auf, und nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit kleinen nadelförmigen Krystallen von unbekannter Zusammensetzung. Dieselben sind sehr unbeständig und erleiden schon beim Trocknen eine sichtliche Zersetzung. — Von rauchender Salpetersäure wird es mit Feuererscheinung und Explosion zerstört.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Triäthylwismuths und weingeistiger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird metallisches Silber abgeschieden. Wird von jenem so lange zugesetzt, als sich noch Silber abscheidet, und hernach die Flüssigkeit filtrirt, so

erhält man ein klares, bitter schmeckendes Filtrat, welches beim Verdunsten selbst in gelinder Wärme sich trübt und basisch salpetersaures Wismuthoxyd hinterlässt.

In ein Gefäss mit Chlorgas gebracht, entzündet es sich unter Abscheidung von Kohle.

Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Triäthylwismuth mit so viel alkoholischer Bromlösung, dass die Farbe nicht mehr verschwindet, entsteht eine klare Lösung, aus welcher bei sofortigem Zusatz von Wasser Wismuthoxydhydrat niederfällt. Die davon getrennte, sauer reagirende Flüssigkeit enthält eine Verbindung gelöst, mit welcher Schwefelwasserstoff einen erst gelben, hernach braunen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_3 BiS_2 + 3 BiS_3$ erzeugt.

Jod bewirkt in concentrirter alkoholischer Lösung von Triäthylwismuth Ausscheidung rother und gelber, nicht weiter untersuchter Substanzen. Wird zu einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung desselben Jod zugesetzt, so lange noch die Farbe des letzteren verschwindet, und darauf die vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sogleich in eine grosse Menge 40° C. warmen Wassers gebracht, so scheidet sich, besonders bei Verarbeitung grosser Mengen, auf dem Boden des Gefässes eine kleine Quantität eines rubinrothen Liquidums aus von der Zusammensetzung: $(C_4H_5)_6 BiJ_3$, vielleicht $(C_4H_5)_3 Bi + 3 C_4H_5J$, und aus der davon abgegossenen wässerigen Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten sehr schöne rothe, nadelförmige Krystalle in grosser Menge ab, welche sogleich abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden müssen.

Diese Verbindung soll nach Dünhaupt die Zusammensetzung: $(C_4H_5)_3 Bi_3 J_5$ haben. Wenn man annimmt, dass sie noch ein oder drei Atome Sauerstoff enthält, was auf die procentische Zusammensetzung im Uebrigen kaum oder nicht viel influirt, so lässt sich dieselbe nach der Formel: $(C_4H_5)_3 Bi + BiJ_3 + BiOJ_2$ resp. $(C_4H_5)_3 BiJ_2 + BiJ_3 + BiO_3$ zusammengesetzt betrachten.

Dieselbe ist in Wasser wenig löslich, ziemlich leicht mit blassgelber Farbe löslich in Alkohol und Aether. — Damit identisch sind, wie es scheint, die aus der Lösung des Triäthylwismuths in sehr verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von Jodkalium sich abscheidenden rothen spiessigen Krystalle.

Gewaschene Schwefelblumen erzeugen beim Kochen mit weingeistiger Lösung von Triäthylwismuth, Schwefeläthyl, durch seinen starken Geruch erkennbar, und nach einiger Zeit fällt Schwefelwismuth nieder. — Wird die ätherische Lösung von Triäthylwismuth mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und lässt man das Ganze in einer nicht luftdicht schliessenden Flasche stehen, so setzt sich nach mehreren Wochen ebenfalls nur Schwefelwismuth in schönen dunklen Krystallen ab.

Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung mit alkoholischem

Triäthylwismuth vermischt, erzeugt damit Aethylqueeksilberchlorid und Aethylwismuthchlorid: $(C_4 H_5)$ **Bi** Cl_2 (vergl. S. 958).

Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine der Wismuthsäure entsprechend zusammengesetzte Sauerstoffverbindung des Triäthylwismuths von der Zusammensetzung: $(C_4 H_5)_3$ **Bi** O_2 darzustellen. Zwar scheint sich dieselbe bei mehreren der oben besprochenen Oxydationsprocessen zu bilden, ist aber zu veränderlich, um auch nur in Verbindung erhalten werden zu können.

Monoäthylwismuth.

Syn. Bisäthyl. — Zusammensetzung: $(C_4 H_5)$ **Bi**. — Dieses zweiatomige Radical ist noch nicht isolirt worden, sondern bloss in seinen Verbindungen bekannt, welche fast durchweg wenig beständig sind (Dünhaupt).

Aethylwismuthoxyd: $(C_4 H_5)$ **Bi** O_2. Es fällt beim Vermischen einer wässrig-alkoholischen Lösung des Monoäthylwismuthjodids mit Ammoniak als gelbweisser Niederschlag zu Boden, welcher nicht in überschüssigem Ammoniak, aber in Kalilauge löslich ist. Wird derselbe sogleich auf ein Filter gebracht, einige Male mit absolutem Alkohol gewaschen, dann ausgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, so erscheint er als amorphes gelbes Pulver. Dasselbe entzündet sich an der Luft momentan unter Bildung eines starken gelben Rauches. Wahrscheinlich bildet sich dieses Oxyd neben Wismuthoxyd auch bei der langsamen Oxydation des Triäthylwismuths unter Wasser oder durch Verdunstung seiner ätherischen Lösung.

Schwefelsaures Aethylwismuthoxyd, wahrscheinlich: $(C_4 H_5)$ **Bi** $O_2 . S_2 O_6$, bildet sich beim Vermischen genau abgewogener äquivalenter Mengen von sehr fein gepulvertem schwefelsaurem Silberoxyd und in schwachem Alkohol gelösten Aethylwismuthjodid. — Die vom Jodsilber getrennte Lösung des Salzes, welche auf Zusatz von Jodkalium wieder Aethylwismuthjodid erzeugt, erfährt beim Verdunsten über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung unter Abscheidung von basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd.

Salpetersaures Aethylwismuthoxyd: $(C_4 H_5)$ **Bi** $O_2 . 2 NO_5$. Beim Vermischen genau abgewogener äquivalenter Mengen von salpetersaurem Silberoxyd und Aethylwismuthjodid, beide in Alkohol gelöst, fällt sofort Jodsilber nieder und die Lösung enthält salpetersaures Aethylwismuthoxyd. Beim Verdunsten im Wasserbade zersetzt sich dies Salz sofort unter Ausscheidung von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd. Jene Lösung verträgt aber Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure, sie wird bei steigender Concentration syrupdick und verwandelt sich zuletzt in eine strahlig krystallinische Salzmasse von obiger Zusammensetzung.

Das Salz hat einen unangenehmen metallischen Geschmack und einen eigenthümlichen, an ranzige Butter erinnernden Geruch. Es zersetzt

sich beim längeren Stehen schon unter der Glocke der Luftpumpe beim geringsten Erwärmen mit Verpuffung, und verbrennt dann mit blassgelber fahler Flamme.

Aethylwismuthchlorid: $(C_4 H_5)$ **Bi** Cl_2. Seine Darstellung aus Triäthylwismuth und Quecksilberchlorid ist bereits S. 958 besprochen. Es ist in der Lösung enthalten, aus welcher das zugleich gebildete Aethylquecksilberchlorid sich während des Erkaltens krystallinisch ausgeschieden hat. Nach dem Verdampfen derselben im Wasserbade bis auf ein kleines Voluinen setzt sich daraus in der Kälte zuerst noch ein wenig Aethylquecksilberchlorid ab, und bei freiwilliger weiterer Verdunstung der davon abfiltrirten Mutterlauge scheidet sich das Aethylwismuthchlorid in kleinen weissen Krystallen aus, die sich jedoch, was auf partielle Zersetzung deutet, hernach nicht mehr vollständig in Wasser lösen. Die von dem ungelöst bleibenden weissen Pulver getrennte Flüssigkeit setzt beim Vermischen mit Jodkalium einen Niederschlag von Aethylwismuthjodid ab.

Aethylwismuthjodid: $(C_4 H_5)$ **Bi**J_2. Es ist die einzige einigermaassen stabile Aethylwismuthverbindung. Die bei obiger Bereitung des Chlorids vom Aethylquecksilberchlorid abfiltrirte alkoholische Lösung desselben nimmt beim Vermischen mit Jodkalium sogleich eine intensiv gelbrothe Farbe an. Wird sie hernach mit so viel Wasser versetzt, dass eine starke Trübung entsteht, und dann auf dem Wasserbade mässig erwärmt, so setzt sich während des Erkaltens der völlig klaren Lösung die Jodverbindung in prachtvoll goldgelben sechsseitigen Blättchen ab. Zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum getrocknet, besitzt sie vollkommen Metallglanz. Sie ist in Wasser kaum, in Aether schwierig mit hellgelber Farbe, in starkem und auch in mässig warmen wässerigem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Aethylwismuthjodids entsteht nach einiger Zeit ein braunschwarzer Niederschlag, wahrscheinlich von Aethylwismuthsulfid, welcher sich auf Zusatz von Ammoniak noch bedeutend vermehrt. Derselbe ist amorph und riecht nach Schwefeläthyl. Diese Verbindung ist so unbeständig, dass nach dem Abpressen und Trocknen im Vacuum fast nur reines Schwefelwismuth hinterbleibt.



